

F. HOFFMANN-LARSCHE & Co.
GRENZACH

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND 381.



LEIPZIG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG

1911.

Inhaltsanzeige des 381. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Mitteilungen aus dem technisch-chemischen Institute der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin:	
Ullmann, Fritz, Untersuchungen in der Anthrachinonreihe	1
IV. Ullmann, Fritz, und Paul Ochsner, Über Anthrachinon-2,1-acridon und Anthrachinon-diacridon	1
V. Derselbe und Gerhard Billig, Über Dichloranthrachinone	11
Aus dem chemischen Institut zu Marburg:	
Th. Zincke, Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride. [Fünfundzwanzigste Mitteilung.] Über ein schwefelhaltiges Pseudobromid des p-Kresols und dessen Umwandlungen; von Th. Zincke, W. Frohneberg und J. Kempf	28
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen:	
Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abhandlung CV.]	51
Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abhandlung CVI.]	95
Mitteilung aus dem Institut für Elektrochemie und technische Chemie an der Kgl. techn. Hochschule, Stuttgart:	
Obermiller, Julius, Die Phenol-m-sulfonsäure und ihre Isolierung, sowie ihr Nichtentstehen aus Phenol und Schwefelsäure	114
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin:	
Fischer, Emil, Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang	123

Zweites Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Seite
Kiel. 114

Stark, O., Beziehungen zwischen Perbromiden und
Bromsubstitutionsverbindungen, beobachtet am Acetyl-
acetonharnstoff und seinem Tautomeren 143

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie
der Wissenschaften zu München:

Wieland, Heinrich, Tetraphenylhydrazin und
Hexaphenyläthan. [IX. Abhandlung über aromatische
Hydrazine] 200

Derselbe und Arthur Süsser, Über Tetra-biphenyl-
hydrazin. [X. Mitteilung über aromatische Hydrazine.] 217

Derselbe und A. Roseeu, Über die Festigkeit der
Stickstoffbindung in den Ketazinen 229

Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der
Wissenschaften zu München:

Semper, Leopold, Die Konstitution des Auramins 234

Drittes Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Greifswald:

Auwers, K., Untersuchungen über Oxyazokörper und
Ketohydrazone. [4.—6. Mitteilung.] 265

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Marburg:

Fries K., und W. Vogt, Zur Kenntnis des Thianthrens 312

Dieselben, Über Chloride und Bromide des Diphenyl-
sulfids 337

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Aka-
demie der Wissenschaften zu München:

Piccard, Jean, Das colorimetrische Verdünnungsgesetz
und seine Anwendung auf Triphenylmethyl . . . 347

Derselbe, Die einfachsten chinoiden Farbstoffe . . 351

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität
Tübingen:

Wislicenus, Wilhelm, und Margarita von
Wrangell, Über den Formylglutaconsäureester und
seine Isomerieverhältnisse 367

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

381. Band.

Mitteilungen aus dem technisch-chemischen Institute der
Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

Untersuchungen in der Anthrachinonreihe;

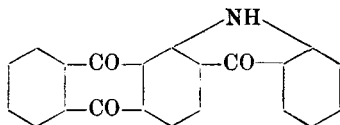
von *Fritz Ullmann*.

(Eingelaufen am 20. Februar 1911.)

IV. Über Anthrachinon-2,1-acridon und Anthrachinondiacridon;

von *Fritz Ullmann* und *Paul Ochsner*.

Nachstehend ist das *Anthrachinon-2,1-acridon*

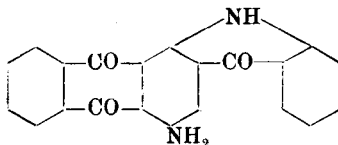


beschrieben, welches mit dem in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen isomer ist. Zum Aufbau der als Ausgangsmaterial dienenden Anthrachinon-1-anilido-o-carbonsäure ist es nicht notwendig, wie in der β -Reihe das Bromderivat zu benutzen, sondern die Umsetzung gelingt sehr gut mit α -Chloranthrachinon und Anthranilsäure bzw. α -Aminoanthrachinon und o-Chlorbenzoesäure, und zwar gibt das erstere Verfahren die besseren Ausbeuten. Die Überführung in das Anthrachinonacridon ließ sich sowohl durch Behandeln mit Schwefelsäure als auch durch Erhitzen des Anthrachinon-anthranilsäurechlorides vornehmen.

Dieses Anthrachinonacridon ist rotviolett gefärbt, läßt sich mit Natronlauge und Hydrosulfit leicht ver-

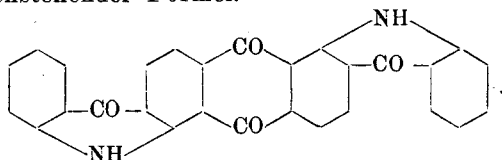
küpen und färbt Baumwolle in roten, stark blaustichigen Tönen an.

Ersetzt man das in der 4-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch die Amino- oder Arylaminogruppe,



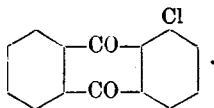
so tritt, wie in der nachfolgenden Abhandlung gezeigt wird, eine Verschiebung der Nuance nach Blau ein, und die Produkte färben Baumwolle in blauen bis blaugrünen Tönen in der Küpe an.

Benutzt man als Ausgangsmaterial 1,5-Dichloranthrachinon, so gelingt es zwei Acridonreste in das Molekül einzuführen und es entsteht ein Anthrachinondiacyridon von nachstehender Formel.



Dieses Produkt ist blauviolett und färbt in gleichen Tönen.

α -Chloranthrachinon,



Diese Verbindung wird wohl jetzt am zweckmäßigsten nach dem D. R. P. Nr. 205195 aus anthrachinon- α -sulfosaurem Kalium gewonnen, nachdem diese Substanz durch die schönen Arbeiten von Robert E. Schmidt¹⁾ und M. Iljinsky²⁾ sehr leicht zugänglich geworden ist.

In einem mit Rückflußkühler und rasch laufendem Wittschen Rührer versehenen 3 Liter-Kolben wurden

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 67 (1904).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4197 (1903).

40 g anthrachinon- α -sulfosaures Kalium, 170 ccm rohe konz. Salzsäure und 1200 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und in die *kochende* Flüssigkeit eine Lösung von 40 g Natriumchlorat in 200 ccm Wasser durch den Kühler innerhalb 3 Stunden zutropfen gelassen. Hierbei schied sich sofort gelbes α -Chloranthrachinon ab, und bei richtig geleiteter Operation entwich kein unverbrauchtes Chlor. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Masse noch eine Stunde im Sieden erhalten, das Chloranthrachinon abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 28,4 g, das sind 95 Proz. der theoretisch möglichen Menge an völlig reiner Substanz erhalten.

Aus Alkohol, worin das α -Chloranthrachinon gut in der Wärme mit gelber Farbe löslich ist, krystallisiert es in gelben, bei 162° korr. schmelzenden Nadeln, die sehr schwer von Ligroin und sehr gut von Benzol, Eisessig und Amylalkohol in der Wärme aufgenommen werden. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun gefärbt.

0,3297 g gaben 0,1978 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_7O_2Cl$ (242,5)

Gef.

Cl

14,62

14,82

Dieser außerordentlich glatt verlaufende Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor, der in der Anthrachinonreihe wohl zuerst in dem D.R.P. Nr. 77179 beschrieben ist, woselbst es sich um die Überführung von Alizarinsulfosäure in Halogenalizarin handelt, läßt sich in vorzüglicher Weise zur Identifizierung und zur Prüfung der Anthrachinonsulfosäuren auf Reinheit benutzen. Die Reaktion ist mit sehr geringen Substanzmengen durchführbar, und die Chloranthrachinone besitzen dann zum Unterschied von den entsprechenden Sulfosäuren einen scharfen Schmelzpunkt. So wurden z. B. die bei der Herstellung des anthrachinon- α -sulfosauren Kaliums abfallenden Mutterlaugen mit Salzsäure und Natriumchlorat behandelt und dabei ein von 150—180° schmelzendes Produkt erhalten, das laut nachstehender Analyse aus

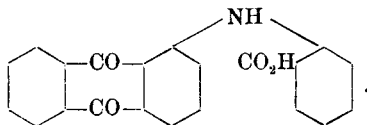
einem Gemisch von Mono- und Dichloranthrachinon bestand.

0,3479 g gaben 0,2821 AgCl.

	Ber. für	Gef.
Chloranthrachinon	Cl 14,62	20,05
Dichloranthrachinon	Cl 25,50	

Dies entspricht völlig den Angaben von Iljinski, wonach bei der Sulfierung des Anthrachinons bei Gegenwart von Quecksilber als Hauptprodukt die α - und daneben geringe Mengen von Disulfosäuren entstehen.

Anthrachinon-1-anilido-o-carbonsäure,



Diese Säure kann nach zwei Methoden hergestellt werden:

a) durch Einwirkung von α -Chloranthrachinon auf Anthranilsäure,

b) durch Umsetzung von *o*-Chlorbenzoesäure mit α -Aminoanthrachinon,

Bei beiden Verfahren dient Kupfer als Katalysator, und die erste Methode liefert auch bessere Ausbeuten.

a) *Aus α -Chloranthrachinon.* 9,7 g α -Chloranthrachinon, 8,2 g Anthranilsäure, 7,8 g Kaliumacetat, 0,2 g Naturkupfer C, 0,2 g Kupferacetat, 84 g Amylalkohol wurden rückfließend im Ölbad auf 150—160° (Badtemperatur) erhitzt. Hierbei trat alsbald Lösung ein, die Masse wurde violett und die Färbung nahm im Laufe der Zeit an Intensität zu. Nach einer Stunde begann das Reaktionsprodukt sich in violetten Krystallen auszuschcheiden, durch recht häufiges Schütteln wurde für innige Mischung gesorgt und nach Ablauf von 6 Stunden war die Kondensation gewöhnlich beendet. Die violette Schmelze wurde hierauf mit Salzsäure versetzt, der Amylalkohol mit Dampf abgeblasen, der violette Rückstand filtriert, gewaschen und getrocknet (12,6 g). Durch zweimaliges

Auskochen mit Benzol wurden 2,55 g unverändertes α -Chloranthrachinon daraus entfernt, wobei 10 g Anthrachinonylanthranilsäure zurückblieben. Die Ausbeute betrug also unter Berücksichtigung des regenerierten Chloranthrachinons 99 Proz. der Theorie. Die Säure schmilzt bei 274° und ist für die Umwandlung in Acridon rein genug. Für die Analyse wurde die Substanz aus Eisessig umgelöst und in Form bordeauxroter Lamellen erhalten, die bei 282° korr. schmelzen.

0,1582 g gaben 0,4255 CO_2 und 0,0563 H_2O .

0,1977 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ (343,1)	Gef.
C	73,44	73,35
H	3,82	3,98
N	4,09	3,86

b) *Aus α -Aminoanthrachinon.* Während die Umsetzung von o-Chlorbenzoesäure mit aromatischen Aminen¹⁾ schon bei Zusatz von sehr geringen Kupfermengen vor sich ging, gelang die Umsetzung mit α -Aminoanthrachinon erst bei Zusatz von relativ viel Kupfer.

8,9 g α -Aminoanthrachinon, 9,4 g o-Chlorbenzoesäure, 1,3 g Naturkupfer C wurden mit 60 ccm Nitrobenzol im Ölbad rückfließend erhitzt (Badtemperatur 220 – 230°). Nach Ablauf von 2 Stunden wurden 6,3 g calcinierte Soda hinzugefügt und unter häufigem Schütteln weitere 6 Stunden erhitzt. Die Masse wurde dann mit heißem Toluol verdünnt, abgesaugt, der dunkel gefärbte Rückstand nochmals mit Toluol ausgekocht, hierauf mit Wasser gewaschen und in Eisessig gelöst. Nach Hinzugabe von wenig rauchender Salzsäure schied sich aus der violetten Lösung beim Erkalten die *Anthrachinonanilidocarbonsäure* in Nadeln ab. Es wurden 6,8 g, das sind 48 Proz. der Theorie erhalten. Das Rohprodukt schmolz schon bei 260° , nach dem Umlösen aus Eisessig aber bei 282° korr., in guter Übereinstimmung mit der aus α -Chloranthrachinon gewonnenen Säure.

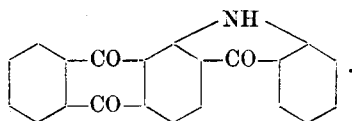
¹⁾ F. Ullmann, diese Annalen 355, 320 (1907).

0,2183 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei 18,5° und 759 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{13}O_4N$ (343)		Gef.
N	4,09	3,96

Die Anthrachinonanilidocarbonsäure ist in der Siedehitze unlöslich in Äther und Ligroin, wird kaum von Alkohol und Benzol, schwierig von Eisessig und Amylalkohol, leicht von Anilin und Nitrobenzol mit roter Farbe aufgenommen. Pyridin löst spielend leicht mit roter Farbe. Die Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser violett und bleibt klar. Die Alkalisalze sind blaviolett und in Wasser sehr schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, auf Zusatz von Wasser wird die Säure in violetten Flocken wieder abgeschieden.

Anthrachinon-2,1-acridon,



Die Anthrachinonanilidocarbonsäure kann entweder durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Anthrachinonacridon übergeführt werden oder man kann aus der Säure erst das Chlorid herstellen und dieses auf höhere Temperaturen erhitzen, wobei es unter Abspaltung von Salzsäure ebenfalls Anthrachinonacridon liefert.

Das erste Verfahren ist einfacher, jedoch entstehen hierbei geringe Mengen von Sulfosäuren. Die Säurechloridmethode dagegen liefert sofort ein völlig reines, prachtvoll krystallisiertes Produkt, aber die Ausbeute betrug nur 76 Proz. der Theorie.

a) *Mit Schwefelsäure.* 5 g Anthrachinonanilidocarbonsäure wurden in 45 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die smaragdgrüne Lösung rasch auf 100—110° erhitzt, wobei sie erst mißfarbig und dann braunrot wurde. Nach Ablauf einer halben Stunde war keine Farbenänderung mehr bemerkbar, und es wurden 64 ccm Wasser in kleinen Anteilen derart hinzugefügt, daß die Tem-

peratur zwischen 100 und 120° blieb. Hierbei schied sich das Anthrachinonacridon in violetten Nadeln aus, die nach dem Erkalten abgesaugt (Hart- oder Stofffilter), mit ganz verdünnter Salzsäure nochmals ausgekocht und bis zur Entfernung der Schwefelsäure damit gewaschen¹⁾ wurden. Die Ausbeute betrug 4,43 g, d. s. 94 Proz. der Theorie. Durch Umlösen aus Anilin oder Nitrobenzol, worin die Substanz auch in der Siedehitze sehr schwer mit violettroter Farbe löslich ist, erhält man violette verfilzte glänzende Nadeln, die bei 380° schmelzen. Sie sind in Äther, Ligroin, Alkohol und Benzol völlig unlöslich; sehr schwer löslich mit roter Farbe in siedendem Eisessig, gut in Pyridin und Phenol bei Kochhitze. Konz. Schwefelsäure wird braunrot gefärbt. Beim Behandeln mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine blauviolette Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen erst orangerot werden und dann in ein blaustichtiges Rot übergehen.

0,1907 g gaben 0,5407 CO₂ und 0,0614 H₂O.

0,2094 g „ 7,6 cem Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

Ber. für C₃₁H₁₁O₃N (325,1)

Gef.

C 77,51

77,33

H 3,40

3,60

N 4,31

4,19

b) *Mit Phosphorpentachlorid.* Die besten Resultate wurden erzielt, als unter Verwendung von Xylol als Verdünnungsmittel erst das Anthrachinoncarbonsäurechlorid hergestellt und dieses dann durch Erhitzen mit Nitrobenzol zum Acridon kondensiert wurde.

3,25 g Anthrachinonanilidocarbonsäure, 2,2 g Phosphorpentachlorid, 25 cem Xylol wurden unter beständigem Schütteln rückfließend während 20 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei unter kräftiger Salzsäure-

¹⁾ Benutzt man reines Wasser zum Aufkochen bzw. Waschen, so geht das Acridon bzw. die darin enthaltenen Spuren von Sulfosäuren in eine kolloidale, außerordentlich schwer filtrierbare Form über, während bei Benutzung von Salzsäure oder Salzlösungen die Filtration sehr gut erfolgt.

entwicklung die Säure, ohne in Lösung zu gehen, in das bordeauxrote Chlorid übergang. Diese Nadeln wurden abfiltriert, kräftig abgepreßt, mit 15 ccm trockenem Nitrobenzol übergossen und unter Schütteln erwärmt. Das Chlorid löste sich mit roter Farbe größtenteils auf, beim Sieden entwich Salzsäure, die Flüssigkeit färbte sich violett und erstarrte krystallinisch. Nach einigen Minuten war die Umsetzung beendet, und nach dem Verdünnen mit Benzol wurden die violetten, prachtvoll kupferglänzenden Krystallnadeln von Anthrachinonacridon abgesaugt (2,35 g).

Vereinigt man die beiden Reaktionen, indem man auch das Säurechlorid in Nitrobenzollösung herstellt und diese dann direkt zum Sieden erhitzt, so ist die Ausbeute nicht bedeutend besser, aber das Produkt nicht so schön krystallisiert.

0,1728 g gaben 6,4 ccm Stickgas bei 24° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{11}O_3N$ (325,1)

Gef.

N

4,31

4,23

Bei der Bromierung von Anthrachinonacridon entsteht ein *Anthrachinonbromacridon*, das sich durch seine große Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Es wird von den Lösungsmitteln leichter aufgenommen als das Ausgangsmaterial. Der Eintritt des Broms erfolgt, wie aus anderen Beobachtungen hervorgeht, wahrscheinlich im Benzolkern des Acridons.

1,3 g Anthrachinonacridon (Rohprodukt) wurden mit 20 ccm Nitrobenzol übergossen, 0,63 g Brom hinzugefügt und gelinde erwärmt. Hierbei färbte sich die Masse rot und es trat unter Entwicklung von Bromwasserstoff Lösung ein. Nach beendeter Reaktion wurde die noch mit etwas Nitrobenzol verdünnte Lösung heiß filtriert, und beim Erkalten schied sich das bromierte Produkt in roten, sternförmig gruppierten Nadeln aus, die nach dem Filtrieren und Waschen mit Benzol völlig rein waren (1,35 g).

Die Substanz schmilzt bei 339° korr., ist unlöslich

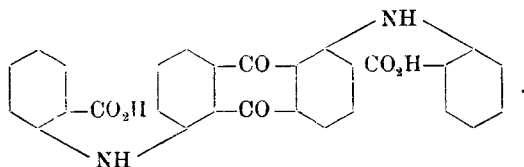
in Ather und Alkohol, wird sehr schwer in der Siedehitze von Eisessig, gut von Nitrobenzol und Pyridin mit weinroter Farbe aufgenommen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot, und zwar gelbstichiger als die des nicht bromierten Produktes, und das gleiche gilt für die Lösungsfarben in organischen Solvenzien.

0,3067 g gaben 0,1407 AgBr.

Ber. für $C_{21}H_{10}O_8NBr$ (404,1)
Br 19,79

Gef.
19,52

Anthrachinon-1,5-dianilido-o,o-dicarbonsäure,



Während die Umsetzung von Anthranilsäure mit α -Chloranthrachinon recht glatt in amylalkoholischer Lösung bei etwa 150° durchgeführt werden kann, geht die Kondensation mit 1,5-Dichloranthrachinon nur bei höheren Temperaturen zu Ende, und man benutzt zweckmäßig Nitrobenzol als Lösungsmittel.

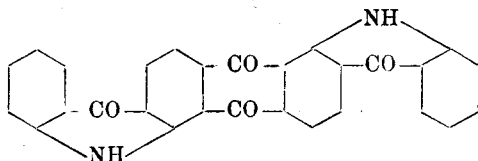
10 g 1,5-Dichloranthrachinon, 19 g Anthranilsäure, 20 g frisch geschmolzenes, fein gepulvertes Kaliumacetat, 0,3 g Kupferacetat und 0,2 g Naturkupfer wurden in einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Kolben mit 120 ccm Nitrobenzol übergossen und im Ölbad unter Rühren langsam auf 200° (Badtemperatur) erhitzt. Das Gemisch begann sich alsbald violett zu färben, und nach Ablauf von 23 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen, verdünnte Salzsäure hinzugefügt, das Nitrobenzol mit Dampf abgeblasen und die zurückbleibende dunkelgefärbte Masse mit Benzol ausgekocht, wobei 12 g Anthrachinon-dianilidodicarbonsäure zurückblieben. Diese schmolz gegen 315° und wurde zur Reinigung in Pyridin aufgenommen, die violette Lösung mit Ammoniak versetzt, stark mit siedendem Wasser verdünnt, heiß filtriert und

der ungelöste Rückstand nochmals auf die gleiche Weise extrahiert. Durch Zusatz von Salzsäure schied sich die Säure in rotvioletten Flocken aus, die beim Anwärmen krystallinisch wurden. Zur Reinigung wurden sie mit wenig Eisessig ausgekocht. (Ausbeute 8,5 g.) Für die Analyse wurde ein kleiner Teil aus viel siedendem Eisessig umgelöst und die Säure hierbei in rotvioletten Nadeln erhalten, die bei 349° korr. schmelzen. Unlöslich in Äther, Benzol und Toluol, in Eisessig sehr schwer löslich, leichter in siedendem Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe. Leicht löslich in Pyridin, beim Verdünnen mit Alkohol und Wasser wird die Flüssigkeit blauviolett. Fast unlöslich in Alkohol, auf Zusatz von Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit violett.

0,1531 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 24° und 725 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{18}O_6N_2$ (478,2)		Gef.
N	5,87	5,84

Anthrachinon-2,1-6,5-diacridon,



2 g Anthrachinondianilidodicarbonsäure wurden mit 30 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und die grüne Lösung auf $100-110^{\circ}$ erwärmt. Hierbei wurde diese erst mißfarbig, dann rotbraun. Nach Ablauf von 15 Minuten wurden 30 ccm Wasser hinzugefügt, wobei sich das Kondensationsprodukt in violetten Nadeln abschied (1,8 g). Es wurde zur Entfernung geringer Mengen von Sulfosäuren mit Pyridin ausgekocht (1,4 g) und für die Analyse aus siedendem Nitrobenzol umgelöst, worin es sehr schwer löslich ist (1:1000). Das Anthrachinondiacridon krystallisiert in blauvioletten, metallisch glänzenden Nadeln, die über 360° schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. Kochendes Pyridin nimmt Spuren auf und färbt sich blauviolett.

Mit Natronlauge und Hydrosulfit läßt es sich leicht verküpen. Die Küpe ist blau, und Baumwolle wird daraus in kräftigen blauvioletten Tönen angefärbt.

0,1195 g gaben 0,3320 CO₂ und 0,0349 H₂O.

0,1287 g „ 6,9 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.

	Ber. für C ₂₈ H ₁₄ O ₄ N ₂ (442,2)	Gef.
C	75,98	75,77
H	3,19	3,27
N	6,35	6,24

Das gleiche Produkt entsteht auch mittelst der Säurechloridmethode.

0,5 g Anthrachinondianilidodicarbonsäure wurden mit 0,7 g Phosphorpentachlorid und 6 g Naphthalin rückfließend erhitzt, wobei die rote Lösung sich unter Entwicklung von Salzsäure violett färbte. Nach Ablauf von 2 Stunden wurde die Masse mit Benzol verdünnt, das ausgeschiedene Anthrachinondiacridon filtriert und nochmals mit Benzol ausgekocht.

V. Über Dichloranthrachinone;

von Fritz Ullmann und Gerhard Billig.

Von den vier theoretisch möglichen Dichloranthrachinonen, welche die Halogene im gleichen Kern besitzen, haben wir drei synthetisch aus den entsprechenden Dichlorphthalsäuren¹⁾ nach der Friedel-Craftsschen Synthese aufgebaut. Es sind dies das 1,2-, 2,3- und 1,4-Dichloranthrachinon.

In der Literatur finden sich zwei verschiedene

¹⁾ Für Überlassung größerer Mengen von reinen, nach dem schönen Verfahren von V. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3529 (1909), hergestellten Dichlorphthalsäuren bin ich der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu großem Dank verpflichtet. Ullmann.

1,2-Dichloranthrachinone beschrieben, die beide beim Verschmelzen mit Alkalien Alizarin liefern. Jedoch leistet hierbei, worauf wohl zuerst Hammerschlag¹⁾ hinwies, die Kalischmelze zur Konstitutionsbestimmung keine Dienste, da aus verschiedenen Mono- und Dihalogenanthrachinonen das nämliche Alizarin in mehr oder weniger reinem Zustand entsteht.

Das von Kircher²⁾ aus 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon durch Reduktion hergestellte Dichloranthracen gibt bei der Oxydation ein bei 261° schmelzendes *Dichloranthrachinon*. Durch die Freundlichkeit von Herrn Geheimrat Graebe erhielten wir ein Originalpräparat von Kircher, das nach dem Umlösen aus Eisessig scharf bei 267° korr. schmolz und sich als völlig identisch erwies mit dem aus 4,5-Dichlorphthalsäure synthetisch hergestellten *2,3-Dichloranthrachinon*. Beim Vermischen der beiden Substanzen fand keinerlei Veränderung des Schmelzpunktes statt. Das aus 1,2,3,4-Tetrachloranthrachinon gewonnenen Produkt ist also nicht die 1,2-Verbindung, sondern 2,3-Dichloranthrachinon, dessen Bildung auch auf Grund unserer heutigen Kenntnisse über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der α - und β -Chloranthrachinone zu erwarten war.

Weniger Glück hatten wir dagegen bei der Identifizierung des zweiten, von Graebe und Liebermann³⁾ kurz erwähnten und von Hammerschlag⁴⁾ eingehender untersuchten Dichloranthrachinons, das in Beilsteins Handbuch auch als 1,2-Derivat aufgenommen ist. Bei der Wiederholung der Hammerschlagschen Vorschrift bekamen wir zwar den von ihm beschriebenen Körper, der korrigiert bei 208° schmilzt. Bei der gleichen Temperatur schmilzt auch das synthetische 1,2-Dichloranthrachinon, aber das Gemisch der beiden Substanzen schmilzt weit

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1109 (1886).

²⁾ Diese Annalen **238**, 348 (1887).

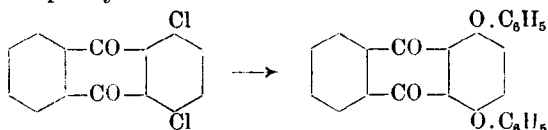
³⁾ Diese Annalen Supl. **7**, 290 (1870).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1109 (1886).

unterhalb und zwar schon gegen $175-180^{\circ}$. Auch beim Umkrystallisieren des Gemisches aus Eisessig entsteht ein undentlich krystallisiertes Produkt, das ab 160° sintert und gegen 180° völlig geschmolzen ist. Das Hammerschlagsche Dichloranthrachinon ist also bestimmt nicht die 1,2-Verbindung.

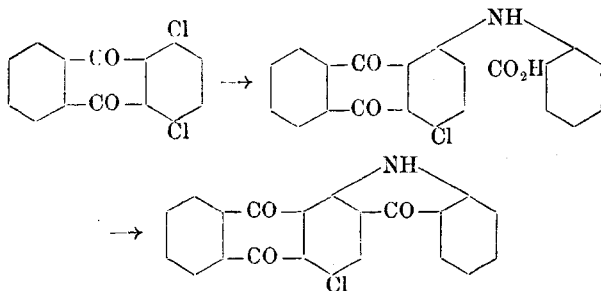
Besonders eingehend wurde das außerordentlich reaktionsfähige 1,4-Dichloranthrachinon untersucht und die durch Ersatz der beiden Halogene durch aromatische Reste entstehenden Verbindungen auf ihre färberischen Eigenschaften hin geprüft.

Behandelt man z. B. das 1,4-Dichloranthrachinon mit einer Lösung von Kaliumphenolat, so entsteht der gelbe Diphenyläther des Chinizarins.



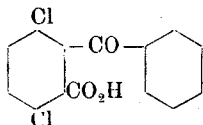
Auf ähnliche Weise ließ sich das blaue 1,4-Dianilinoanthrachinon und unter Verwendung von α -Aminoanthrachinon das 1,4-Di- α -aminoanthrachinonyl-anthrachinon herstellen. Diese Verbindung läßt sich zwar verküpen, **aber** die Leukoverbindung besitzt trotz der vorhandenen drei Anthrachinonkerne keinerlei Affinität zur Baumwolle.

Während bei vorstehenden Umsetzungen, die durchwegs in Lösung vorgenommen wurden, stets beide Halogene in Reaktion treten, findet bei der Umsetzung mit Anthranilsäure nur der Ersatz eines Halogens statt, indem die Chloranthrachinonanilidocarbonsäure



entstand, die leicht in Chloranthrachinonacridon umgewandelt wurde. Diese Verbindung hat insofern ein besonderes Interesse, als es gelang das Halogen durch die Amino- und Anilidogruppe sowie durch den Aminoanthrachinonrest zu ersetzen, wodurch blaue bis grüne Küpenfarbstoffe sich bildeten.

3,6-Dichlor-2-benzoylbenzoesäure,



Dieselbe wurde aus 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid hergestellt unter Benutzung von Ergebnissen, die Heller und Schülke¹⁾ bei der Gewinnung von Benzoylbenzoesäure erhalten haben.

In einen Jenenser Kolben von $\frac{3}{4}$ Liter wurden 60 g fein gepulvertes 3,5-Dichlorphthalsäureanhydrid²⁾ und 250 g thiophenfreies Benzol gegeben und 85 g gepulvertes Aluminiumchlorid auf einmal zugefügt. Der Kolben wurde mit einem Korken verschlossen, der einen mit Quecksilberverschluß versehenen Wittschen Rührer und einen Rückflußkühler trug, der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war. Die Reaktion setzte unter Selbsterwärmung rasch ein, wobei Lösung erfolgte. Hierbei wurde die Masse erst gelbgrün, dann rot und schließlich braun unter gleichzeitiger Ausscheidung der Aluminiumverbindung. Als nach 2 Stunden die Salzsäureentwicklung nachließ, wurde im Ölbad gelinde erwärmt, die Temperatur innerhalb 4 Stunden auf 90° gesteigert und weitere 2—3 Stunden hierbei gehalten. Nach dem Erkalten wurde der Kolben in Eis gestellt, die Masse durch Einwerfen von Eisstückchen unter Schütteln zersetzt, nach beendigter Reaktion Salzsäure hinzugefügt und das Benzol mit Dampf abgeblasen.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3627 (1908).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2019 (1900).

Der braune Rückstand wurde mit Wasser nochmals ausgekocht, filtriert, gewaschen und unter Einleiten von Dampf in Soda gelöst. Geringe Mengen brauner Flocken wurden durch Filtration entfernt und aus dem Filtrat die Dichlorbenzoylbenzoesäure mittelst Salzsäure als schwach gefärbte, alsbald krystallinisch erstarrende Masse ausgefällt. Das Rohprodukt schmolz bei 165 bis 166° und wog 79,4 g, das sind 97,3 Proz. der Theorie. Im ganzen wurden aus 164,5 g Dichlorphthalsäureanhydrid 213,3 g Dichlorbenzoylbenzoesäure gewonnen, das sind 95 Proz. der Theorie.

Die Säure krystallisiert aus Benzol, worin sie in der Hitze gut löslich ist, in glasglänzenden, farblosen Prismen, die bei 168,5° korr. schmelzen. In der Siedehitze fast unlöslich in Wasser, sehr schwer in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. Konz. Schwefelsäure wird goldgelb gefärbt.

0,1637 g gaben 0,1616 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_8O_3Cl_2$ (295)

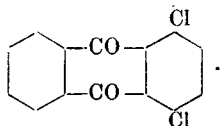
Cl

24,04

Gef.

24,26

1,4-Dichloranthrachinon,



Es wurden zahlreiche Versuche zur Gewinnung von Dichloranthrachinon¹⁾ aus vorstehender Säure und Schwefelsäure angestellt, bis wir nachfolgende Verhältnisse auffanden.

20 Tle. Schwefelsäuremonohydrat wurden in einem Kolben auf 160° erhitzt und bei dieser Temperatur 1 Tl. fein gepulverte, trockne Dichlorbenzoylbenzoesäure in sehr kleinen Anteilen unter kräftigem Schütteln oder Rühren eingetragen, wobei sehr rasch Lösung erfolgte. Die braune Flüssigkeit ließ man auf 70—80° abkühlen,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2019 (1900).

setzte so lange Eisstückchen hinzu, als noch das an der Einwurfstelle ausgeschiedene Anthrachinon beim Schütteln zum größten Teil wieder in Lösung ging (Temperatur soll nicht über 130° steigen) und ließ erkalten, wobei die Hauptmenge des Dichloranthrachinons auskristallisierte. Hierauf wurde noch Wasser hinzugefügt, das Anthrachinon abgesaugt, gewaschen und dann nochmals mit verdünnter Soda ausgekocht.

Nach dieser Vorschrift wurden aus insgesamt 80,2 g Ausgangsmaterial 65 g Dichloranthrachinon erhalten, das sind 86,3 Proz. der Theorie. Das Rohprodukt ist für die weiteren Umsetzungen rein genug. Es schmolz bei 186° und bildet nach dem Umlösen aus Eisessig orangegelbe, bei $187,5^{\circ}$ korr. schmelzende Nadeln. Wenig in Äther, Alkohol und Ligroin, gut in der Siedehitze in Benzol, Toluol und Eisessig mit gelber Farbe löslich. Von Nitrobenzol, Anilin und Pyridin wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur gut aufgenommen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb gefärbt.

0,1560 g gaben 0,1632 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_6O_2Cl_2$ (277)

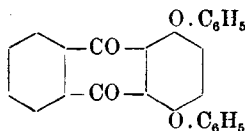
Gef.

Cl

25,60

25,87

Chinizarindiphenyläther,



Behandelt man 1,4-Dichloranthrachinon mit Kaliumphenolat unter Verwendung von Kupfer¹⁾ als Katalysator, so bildet sich der obige Phenyläther.

15 g frisch destilliertes Phenol wurden mit 1,15 g Kaliumhydroxyd in einem kleinen Jenenser Kolben erhitzt, bis das Wasser völlig entfernt war, hierauf wurden 0,1 g Naturkupfer C und 1,85 g Dichloranthrachinon hinzugefügt

¹⁾ Vgl. F. Ullmann und P. Sponagel, diese Annalen 350, 83 (1906).

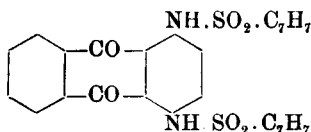
und mit aufgesetztem Steigrohr zum gelinden Sieden erhitzt. Die gelbe Schmelze färbte sich unter Ausscheidung von Chlorkalium hellbraun, und nach 2 Stunden war die Umsetzung beendet. Nach dem Erwärmen der Schmelze mit verdünnter Natronlauge hinterblieben 2,4 g Rohprodukt, das sind 93 Proz. der Theorie, das aus siedendem Alkohol umgelöst wurde.

Der Chinizarindiphenyläther¹⁾ bildet gelbe, bei 165° schmelzende Nadeln, die sich am Licht bräunen. Unlöslich in Ligroin, in der Siedehitze schwer in Methylalkohol, gut in Äthylalkohol, leicht in Benzol und Eisessig löslich. Die Lösungen sind goldgelb gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe.

0,1376 g gaben 0,4004 CO₂ und 0,0490 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₁₆ O ₄ (392)	Gef.
C	79,54	79,36
H	4,11	3,98

1,4-Di-p-toluolsulfaminoanthrachinon,



Läßt man p-Toluolsulfamid auf Dichloranthrachinon einwirken, so treten die beiden Halogene in Reaktion und es entsteht obige Verbindung.

2,77 g Dichloranthrachinon, 3,6 g p-Toluolsulfamid, 1,5 g Kaliumcarbonat, 0,1 g Kupferacetat wurden mit 30 ccm Nitrobenzol allmählich zum Sieden erhitzt. Unter

¹⁾ Wie wir nachträglich erst fanden, haben G. M. Walsch und Ch. Weizmann (Journ. Chem. Soc. 97, 685 [1910]) unter Verwendung eines großen Überschusses von Ätznatron eine bei 238° schmelzende rötlichgelbe Verbindung hergestellt, die eigentlich mit der unsrigen identisch sein sollte. Auf eine diesbezügliche Anfrage teilte Herr W. freundlichst mit, daß er bei der Wiederholung des Versuches auch ein bei 165° schmelzendes Produkt erhielt, und daß die Angaben über Alkalimenge, Farbe und Schmelzpunkt auf einem Irrtum beruhen.

lebhafter Reaktion löste sich die Pottasche auf, die gelbe Flüssigkeit färbte sich erst braun, dann dunkelrot unter gleichzeitiger Ausscheidung von Chlorkalium. Nach Ablauf von 2 Stunden wurde das Nitrobenzol mit Dampf abgeblasen und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgekocht (5 g). Durch Umlösen aus 650 ccm siedender Essigsäure wurden 3,4 g erhalten, die durch nochmalige Krystallisation völlig gereinigt wurden (3,2 g).

Das 1,4-Di-p-toluolsulfaminoanthrachinon krystallisiert aus siedendem Eisessig, worin es 1:200 löslich ist, in großen, glänzenden, rotbraunen, bei 225° schmelzenden Nadeln. Unlöslich in Ligroin und Äther, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. In kaltem Benzol ist es schwer, leicht bei Kochhitze mit oranger Farbe löslich während kaltes Pyridin gut löst. Alkoholische Natronlauge wird rotviolett gefärbt.

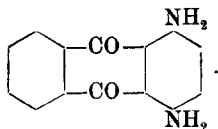
0,1926 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 18° und 744 mm Druck.

0,2006 g „ 0,1687 BaSO₄.

Ber. für C₂₂H₂₂O₆N₂S₂ (546)

		Gef.
N	5,14	5,27
S	11,73	11,54

1,4-Diaminoanthrachinon,



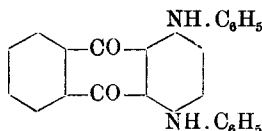
Beim Übergießen von 2 g Ditoluolsulfaminoanthrachinon mit 10 ccm konz. Schwefelsäure entstand beim gelinden Erwärmen eine orange Lösung, die sich alsbald stark aufhellte, zum Zeichen, daß Verseifung eingetreten war. Auf Zusatz von Wasser wurde die Lösung erst rot, dann schied sich das Diaminoanthrachinonsulfat aus, das bei weiterer Verdünnung in die violette Base (0,9 g) überging. Durch Lösen in Pyridin und Versetzen der heißen Flüssigkeit mit Wasser bis zur beginnenden Trübung bildeten sich 1 cm lange violette, metallisch glänzende, grün irisierende Nadeln (0,8 g, das sind 92 Proz.

der Theorie), die bei 268° schmelzen. Zu den von Noe-
ling und Wortmann¹⁾ gemachten Angaben ist noch hinzu-
zufügen, daß die Substanz in Eisessig mit blauvioletter,
in Benzol und Pyridin rotvioletter Farbe löslich ist.

0,1331 g gaben 13,2 cem Stickgas bei $14,5^{\circ}$ und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (238)	Gef.
N	11,79	11,90

1,4-Dianilidoanthrachinon,



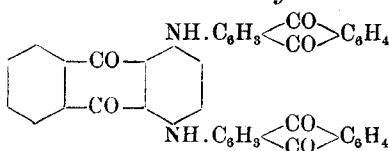
1,4 g Dichloranthrachinon, 2 g wasserfreies Kalium-
acetat, 0,1 g Naturkupfer C wurden mit 15 g frisch
destilliertem Anilin rückfließend zum Sieden erhitzt.
Die goldgelbe Lösung färbte sich erst rot (Chloranilido-
anthrachinon) und dann dunkelblau. Nach Ablauf einer
Stunde wurde die Schmelze in verdünnte Salzsäure ge-
gossen, die ausgeschiedene dunkle Masse nochmals mit
Wasser ausgekocht und das Rohprodukt (1,75 g) durch
zweimalige Krystallisation aus Eisessig gereinigt (1 g).

0,1848 g gaben 11,2 cem Stickgas bei 17° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{18}O_2N_2$ (390)	Gef.
N	7,19	6,99

Das Dianilidoanthrachinon krystallisiert aus Eis-
essig in blauen, glänzenden Blättchen mit brauner Ober-
flächenfarbe, die bei 217° schmelzen. Sehr schwer lös-
lich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol,
gut in Eisessig und Pyridin in der Siedehitze. Die
Lösungen sind blau, während konz. Schwefelsäure grün-
blau gefärbt wird.

1,4-Di- α -aminoanthrachinonyl-anthrachinon,



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 643 (1906).

Ebenso leicht als mit Anilin, ließ sich das Dichloranthrachinon auch mit α -Aminoanthrachinon kondensieren.

Zur Herstellung wurden 2 g Dichloranthrachinon, 4 g α -Aminoanthrachinon, 1,4 g Kaliumacetat, 0,1 g Kupferacetat mit 25 g frisch destilliertem Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Die anfangs rote Lösung färbte sich bald tief violett, und das Kondensationsprodukt schied sich bereits in der Siedehitze in metallisch glänzenden, dunklen Nadeln ab. Nach Ablauf von 2 Stunden wurde die noch warme Schmelze mit etwas Toluol verdünnt, heiß abgesaugt, der Rückstand sukzessive mit Anilin, Alkohol und verdünnter Salzsäure ausgekocht und getrocknet.

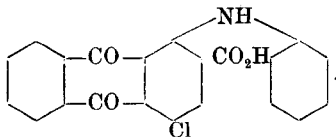
Das auf diese Weise gewonnene 1,4-Di- α -aminoanthrachinonyl-anthrachinon (2,8 g) bildet metallisch glänzende, violette Nadelchen, die noch nicht bei 410° schmelzen. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; selbst Chinolin und Diphenylamin lösen in der Kochhitze sehr schwer mit violetter Farbe. Konz. Schwefelsäure wird dunkelgrün gefärbt, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich violettschwarze Flocken aus, die beim Behandeln mit Lauge und Hydrosulfit eine rotbraune Küpe liefern.

0,1538 g gaben 0,4342 CO_2 und 0,0466 H_2O .

0,1724 g „ 6,3 ccm Stickgas bei 19° und 770 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ (650)	Gef.
C	77,51	77,05
H	3,40	3,39
N	4,32	4,31

4-Chlor-1-anilido-o-carbonsäure-anthrachinon,



Während bei den vorstehend beschriebenen Umsetzungen die beiden Halogene des Dichloranthrachinons

in Reaktion traten, entsteht bei der Einwirkung von Anthranilsäure nur ein Monosubstitutionsprodukt. Dies hat offenbar darin seinen Grund, weil die Umsetzungstemperatur relativ niedrig gehalten wurde, das gebildete, im angewandten Lösungsmittel fast unlösliche Salz sich ausschied und der weiteren Einwirkung entzogen wurde.

21,4 g Dichloranthrachinon, 20 g Anthranilsäure, 26 g wasserfreies Kaliumacetat, 0,3 g Kupferacetat wurden mit 200 g Amylalkohol im Ölbad unter Rückfluß und häufigem Schütteln erhitzt und die Badtemperatur auf 155–160° gehalten. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich alsbald violett, und das Kondensationsprodukt schied sich in violetten Krusten aus. Nach 15 Stunden wurden nach Hinzugabe von verdünnter Salzsäure die flüchtigen Bestandteile mit Dampf abgeblasen und der Rückstand nach dem Trocknen mit Benzol extrahiert, wobei 2,7 g Dichloranthrachinon in Lösung gingen, während 28,6 g rohe Carbonsäure zurückblieben. Diese wurden in drei Portionen aus 1 Liter Eisessig umkrystallisiert, indem die bei der Krystallisation abfallende Mutterlauge zum Auflösen des folgenden Anteils benützt wurde. Auf diese Weise wurden 21,6 g, das sind 74,2 Proz. völlig reine Chloranthrachinonanilidocarbonsäure erhalten, während die Endlaugen einen grünen Körper enthielten, der wahrscheinlich Disubstitutionsprodukt war.

Bei kürzerer Reaktionszeit, 6–9 Stunden, traten nur 40 Proz. des angewandten Dichloranthrachinons in Reaktion, aber die prozentuelle Ausbeute war höher als bei längerer Reaktionsdauer.

So wurden aus 13,9 g Dichloranthrachinon 8,1 g Dichloranthrachinon regeneriert und 7,2 g reine Säure gewonnen, das sind 92 Proz. der Theorie.

Die Chloranthrachinonanilidocarbonsäure krystallisiert aus Eisessig, worin sie in der Siedehitze etwa 1:200 löslich ist, in bordeauxfarbenen verfilzten Nadeln oder Blättchen, die bei 258° erweichen und bei 262° bis 263° korr. schmelzen. Unlöslich in Ligroin, kaum

in Äther, sehr schwer in Äthylalkohol, schwer in Amylalkohol und Toluol, leicht in Nitrobenzol in der Siedehitze mit roter Farbe. Pyridin löst leicht bei gewöhnlicher Temperatur, die Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak rotviolett und bleibt auf Zusatz von Wasser klar. Konz. Schwefelsäure wird dunkelgrün gefärbt.

0,1619 g gaben 0,3973 CO₂ und 0,0565 H₂O.

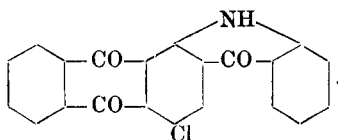
0,2053 g „ 0,0769 AgCl.

0,1330 g „ 4,3 ccm Stickgas bei 18,5° und 750 mm Druck.

Ber. für C₂₁H₁₂O₄NCl (377,6) Gef.

C	66,73	66,93
H	3,18	3,90
Cl	9,39	9,24
N	3,72	3,74

4-Chloranthrachinon-2,1-acridon,



Die Chloranthrachinonanilidocarbonsäure läßt sich am besten mittelst Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in das Acridon verwandeln.

9,45 g Säure und 5,7 g Phosphorpentachlorid wurden mit 125 g thiophenfreiem Benzol bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung rückfließend zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen zur roten Masse 10 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und abermals ungefähr 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das dunkelgrüne Reaktionsprodukt wurde durch Zugabe von Eis zersetzt, hierauf Salzsäure hinzugefügt, das Benzol mit Dampf abdestilliert und das Rohprodukt durch Umlösen aus siedendem Pyridin gereinigt (7 g, das sind 78 Proz. der Theorie).

Man kann auch derart verfahren, daß man das obige rote Chloranthrachinonanilidocarbonsäurechlorid abfiltriert und nach dem Trocknen mit der fünffachen Menge Nitro-

benzol bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung zum Sieden erhitzt, wobei die rote Lösung rotviolett wurde. Beim Abkühlen schied sich dann, besonders auf Zusatz von wenig Alkohol, völlig reines Chloranthrachinon-acridon aus. Die Ausbeute betrug 70 Proz. der Theorie.

Es bildet prachtvoll glänzende, violette Nadeln, die bei 267° korr. schmelzen, in Alkohol, Äther, Ligroin so gut wie unlöslich sind, sehr schwer in der Siedehitze von Toluol, schwer von Eisessig, gut von Pyridin (1:10) und Anilin mit roter Farbe gelöst werden.

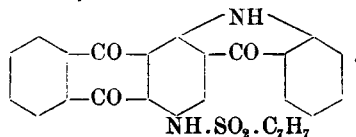
Konz. Schwefelsäure wird rotbraun gefärbt. Mit Natronlauge und Hydrosulfit geht es leicht in Lösung. Die Küpe ist kirschrot gefärbt, Baumwolle wird in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen erst blau, dann rotviolett werden.

0,1766 g gaben 0,4520 CO_2 und 0,0564 H_2O .

0,2003 g „ 0,0818 AgCl .

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$ (359,6)		Gef.
C	70,08	69,80
H	2,80	3,25
Cl	9,87	10,10

4-p-Toluolsulfaminanthrachinon-2,1-acridon,

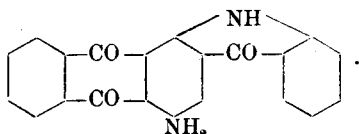


2 g Chloranthrachinonacridon, 2 g p-Toluolsulfamid, 0,65 g wasserfreies Kaliumacetat, 0,05 g Kupferacetat wurden mit 20 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol in einem mit kurzem Steigrohr versehenen Kolben erhitzt. Sobald die rote Lösung ins Sieden kam, begann die Entwicklung von Essigsäure, die man zweckmäßig durch einen in das Steigrohr eingeführten schmalen Streifen Filtrierpapier aufsaugt. Die Schmelze wurde allmählich blauviolett, es schied sich Chlorkalium ab, und nach 4 Stunden war die Umsetzung beendet. Das beim Abkühlen sich ausscheidende violette krystallinische Kon-

densationsprodukt wurde erst mit Alkohol, dann mit Wasser erwärmt und der Rückstand (2,45 g) mit 100 ccm Eisessig ausgekocht, wobei 2,25 g, das sind 80 Proz. reines Toluolsulfaminoanthrachinonacridon zurückblieben. Es bildet aus Nitrobenzol umkrystallisiert kleine blauschwarze, bei 295° schmelzende Nadelchen. Unlöslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol; kochender Eisessig löst 1:3000. In der Kochhitze löst Pyridin schwer, ebenso Anilin und Nitrobenzol mit intensiv blauer Farbe.

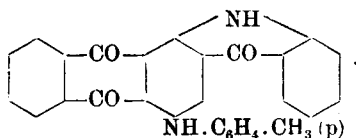
0,1553 g gaben 7,8 ccm Stickgas bei 17° und 763 mm Druck		
Ber. für $C_{28}H_{16}O_5N_2S$ (494)		
N	5,68	Gef. 5,89

4-Amidoanthrachinon-2,1-acridon,



1,5 g vorstehender Toluolsulfoverbindung wurden mit 20 ccm Schwefelsäure übergossen und die rote Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie braun wurde. Auf Zusatz von Wasser färbte sie sich erst rotviolett und dann blau, unter gleichzeitiger Abscheidung des Amins in blauen Flocken (0,95). Durch Umlösen aus der 15fachen Menge siedenden Nitrobenzols wurden dunkelblaue Nadeln (0,85 g, das sind 84 Proz. der Theorie) erhalten, die noch nicht bei 410° schmelzen. Unlöslich in der Siedehitze in Alkohol, Äther, Benzol, außerordentlich schwer in Eisessig, gut in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol mit blauer Farbe. Beim Verküpen entsteht eine blutrote Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in Blau übergehen.

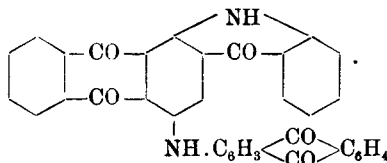
0,1558 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 17° und 758 mm Druck.		
Ber. für $C_{21}H_{12}O_3N_2$ (340)		
N	8,25	Gef. 7,99

4-p-Toluidoanthrachinon-2,1-acridon,

Ein Gemisch von 1,5 g Chloranthrachinonacridon, 0,4 g Kaliumacetat, 0,05 g Kupferacetat und 22 g frisch destilliertem p-Toluidin wurden rückfließend zum Sieden erhitzt, wobei sich die rote Schmelze erst violett und dann grün färbte. Nach 2 Stunden wurde Alkohol hinzugefügt, die auskrystallisierten Nadelchen erst mit Alkohol und dann mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und der Rückstand (1,35 g) aus der 10fachen Menge Nitrobenzol ungelöst (1,25 g, das sind 70 Proz. der Theorie). Das so gereinigte Toluidoanthrachinonacridon bildet blaugrüne, glänzende Nadeln, die gegen 300° schmelzen. Unlöslich in der Siedehitze in Äther, Alkohol und Ligroin, sehr schwer löslich in Toluol und Eisessig, gut in Pyridin, Anilin und Nitrobenzol mit grüner Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure wird orange gefärbt, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Substanz in grünen Flocken ab. Aus der violetten Küpe wird Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen in blaugrün übergehen.

0,1522 g gaben 8,2 ccm Stickgas bei 15,5° und 753 mm Druck.

Ber. für C ₂₈ H ₁₈ O ₃ N ₂ (430)		Gef.
N	6,53	6,32

4-α-Aminoanthrachinonyl-anthrachinon-2,1-acridon,

Dieser Farbstoff wurde durch zweistündiges Erhitzen von 1,5 g Chloranthrachinonacridon, 1,5 g Aminoanthrachinon, 0,05 g Kupferacetat, 1 g Kaliumacetat und 30 ccm

Nitrobenzol erhalten (1,7 g, das sind 75 Proz. der Theorie). Er bildet violette verfilzte Nadelchen, die bei 410° noch nicht schmelzen, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und selbst von Diphenylamin, Chinolin nur außerordentlich schwer in der Siedehitze mit blauer Farbe aufgenommen werden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun, auf Zusatz von Wasser scheiden sich violette Flocken ab. Die damit hergestellte Küpe ist blutrot, Baumwolle wird in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen erst violett und dann blaugrau werden.

0,1517 g gaben 0,4256 CO_2 und 0,0490 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ (546)	Gef.
C	76,86	76,51
H	3,32	3,62

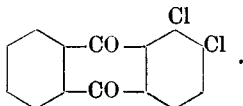
3,4- oder 5,6-Dichlorbenzoylbenzoesäure¹⁾.

Die Gewinnung dieser Säure geschah genau nach der gleichen Methode, welche bei der 3,6-Dichlorbenzoylbenzoesäure ausführlich beschrieben ist. 8,8 g destilliertes 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid²⁾, 100 g Benzol und 17 g Aluminiumchlorid wurden während 9 Stunden kondensiert und lieferten 11,5 g bei 215° schmelzende Dichlorbenzoylbenzoesäure, das sind 96 Proz. der Theorie. Durch Umlösen aus Benzol wurden kleine, bei 216° korr. schmelzende Nadelchen erhalten, die schwer in Ligroin, gut in Alkohol und Eisessig löslich sind.

0,1530 g gaben 0,1475 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_2$ (295)	Gef.
Cl	24,04	23,84

1,2-Dichloranthrachinon,



¹⁾ Die Stellung der Chloratome ist unbestimmt, da aus 3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid auch die 5,6-Dichlorbenzoylbenzoesäure entstehen kann.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3541 (1909).

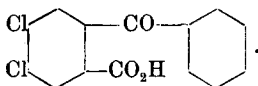
Durch Kondensation von 6,5 g Säure mit 130 g Schwefelsäuremonohydrat entstanden 5,8 g, das sind 95 Proz. Dichloranthrachinon vom Schmelzp. 207°. Durch Umlösen aus Eisessig wurde es in großen goldgelben, bei 208° korr. schmelzenden Nadeln erhalten. Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer in Alkohol, schwer in Eisessig, gut in Benzol und Toluol in der Siedehitze mit gelber Farbe löslich.

0,2007 g gaben 0,4458 CO₂ und 0,0460 H₂O.

0,1977 g „ 0,2031 AgCl.

	Ber. für C ₁₄ H ₈ O ₂ Cl ₂ (277)	Gef.
C	60,66	60,58
H	2,16	2,56
Cl	25,60	25,40

4,5-Dichlorbenzoylbenzoesäure,

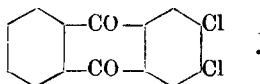


Aus 15,3 g 4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid¹⁾, 30 g Aluminiumchlorid und 60 g Benzol wurden 20,35 g, das sind 98 Proz. der Theorie obiger Säure erhalten. Aus Benzol krystallisiert sie in glänzenden, farblosen, bei 209° schmelzenden Nadeln, welche gleiche Lösungsverhältnisse aufweisen wie die isomeren Säuren.

0,1376 g gaben 0,1344 AgCl.

	Ber. für C ₁₄ H ₈ O ₃ Cl ₂ (295)	Gef.
Cl	24,04	24,15

2,3-Dichloranthrachinon,



Aus 16 g 4,5-Dichlorbenzoylbenzoesäure und 320 g Monohydrat wurden 13,9 g, das sind 92,3 Proz. der Theorie an 2,3-Dichloranthrachinon erhalten. Es krystallisiert aus siedendem Eisessig, worin es mit schwach

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3546 (1909).

gelber Farbe schwer löslich ist, in glänzenden, langen, schwach gelb gefärbten, bei 267° korr. schmelzenden Nadeln. Gut in der Siedehitze in Benzol, schwer in Chloroform, kaum in Alkohol löslich.

0,1986 g gaben 0,2058 AgCl.

Ber. für $C_{14}H_6O_2Cl_2$ (277)
Cl 25,60

Gef.
25,62

Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride;

von *Th. Zincke*.

[Fünfundzwanzigste Mitteilung.]

Über ein schwefelhaltiges Pseudobromid des p-Kresols und dessen Umwandlungen;

von *Th. Zincke, W. Frohneberg* und *J. Kempf*.

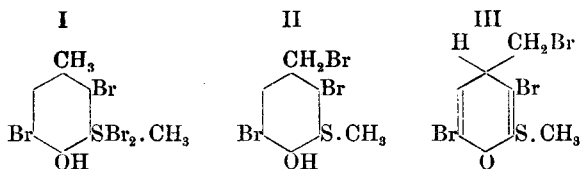
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingelaufen am 11. März 1911.)

Das *Perbromid* des 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-methylsulfids(I), welches sich leicht aus 5-Brom-1,4-kresol-3-mercaptan darstellen läßt, zeichnet sich dadurch aus, daß es unter Abspaltung von einem Mol. Bromwasserstoff in eine Verbindung übergeführt werden kann, welche ihrem Verhalten nach in die Klasse der *Pseudobromide* gehört.¹⁾ Die Abspaltung von Bromwasserstoff erfolgt ungemein leicht, sie tritt schon ein, wenn das Perbromid mit Äther und

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 421 (1911).

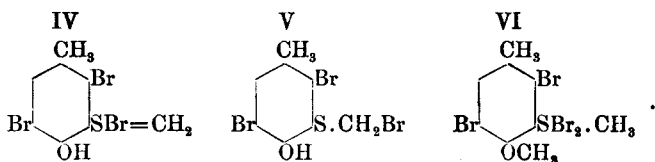
Wasser geschüttelt wird. Wir haben dies neue Bromid schon kurz beschrieben und ihm Formel II gegeben¹⁾, an deren Stelle auch die Chinonformel (III) gesetzt werden kann, wir halten die Verbindung also für ein wirkliches Pseudobromid.



Das so erhaltene Bromid ist sehr reaktionsfähig; der Austausch von Brom gegen OH, OCH₃, OC₂H₃O usw. erfolgt rasch und leicht; Zwischenprodukte haben noch nicht beobachtet werden können.

Die der Verbindung gegebene Formel (II bzw. III) erscheint zunächst wenig wahrscheinlich; sie setzt die Wanderung eines Bromatoms voraus, die nicht ohne weiteres verständlich ist.

Viel näher liegt die Annahme, daß die Abspaltung von Bromwasserstoff innerhalb der Gruppe SBr₂CH₃ vor sich geht und daß dem fraglichen Bromid die Formel IV oder V zukommt.



Wir haben diese Auffassung auch anfangs für richtig gehalten, um so mehr als derartige Verbindungen wahrscheinlich ebenso reaktionsfähig sein werden, wie die Pseudobromide.

Durch eingehende Versuche sind aber beide Formeln widerlegt worden. Zunächst hat sich gezeigt, daß das isomere *Perbromid* des *o*-Kresols²⁾ kein reaktionsfähiges

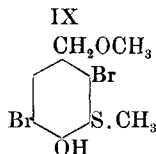
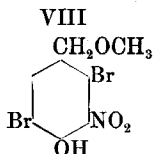
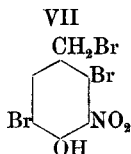
¹⁾ Ebenda S. 424.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 193 (1911).

Bromid liefert, und weiter, daß auch das *Perbromid* des *Phenoläthers*, dem Formel VI zukommt, eine derartige Verbindung nicht zu geben imstande ist. Eine solche war aber zu erwarten, wenn Formel IV oder V für das neue Bromid in Betracht käme.

Ganz unzweideutig ergibt sich die Konstitution des reaktionsfähigen Bromids aus seinem Verhalten gegen Salpetersäure. Wird es in Eisessiglösung mit Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) behandelt, so spaltet sich die schwefelhaltige Gruppe ab und wird durch die Nitrogruppe ersetzt, ohne daß Brom austritt, was unbedingt der Fall hätte sein müssen, wenn das bewegliche Bromatom in der Schwefelseitenkette stände.

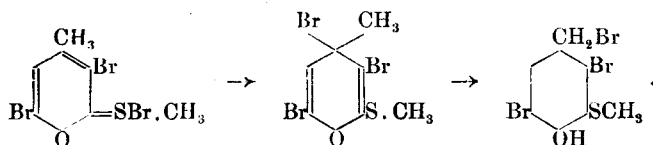
Die entstehende Nitroverbindung zeigt das Verhalten der Pseudobromide, mit Methylalkohol erwärmt, tauscht sie sofort Brom gegen OCH_3 aus; sie wird also durch Formel VII ausgedrückt sein, ihre Methoxyverbindung durch Formel VIII.



Ein weiterer sicherer Beweis liegt in folgendem: Wird das Bromid zunächst durch Erwärmen mit Methylalkohol in die Methoxyverbindung übergeführt und diese dann mit Salpetersäure behandelt, so entsteht die Nitroverbindung des Methoxyderivats, identisch mit der auf anderem Wege erhaltenen (Formel VIII). Die Gruppe OCH_3 kann also nicht in der Schwefelkette stehen, dem Methoxyderivat wird Formel IX zukommen.

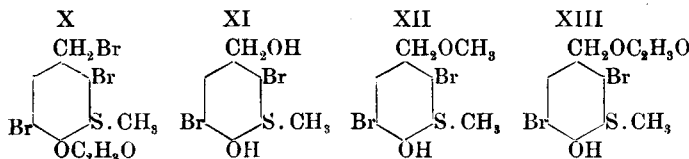
Die Bildung eines *Pseudobromids* (II) aus dem *Perbromid* (I) ist keineswegs leicht zu erklären; Zwischenprodukte sind bei den verschiedenen Entstehungsweisen nicht beobachtet worden (vgl. den experimentellen Teil), dürften aber doch wohl auftreten. Jedenfalls spielt das Hydroxyl eine Rolle bei der Bildung des *Pseudobromids*;

der Austritt von Bromwasserstoff wird so erfolgen, daß sich zunächst ein *Orthochinonderivat* bildet, welches sofort in die *Paraverbindung* übergeht, die sich dann ihrerseits zum *Pseudobromid* umlagert. Die folgenden Formeln deuten diese Übergänge an:



Wahrscheinlich zeigen alle *Orthophenolalkylsulfide* ein analoges Verhalten.

In seinen Umwandlungen gleicht das schwefelhaltige Pseudobromid, bis auf eine sehr bemerkenswerthe Ausnahme, anderen Pseudobromiden. Das Vorhandensein von S·CH₃ bedingt keinen Unterschied, auch nicht in der Färbung. Dargestellt haben wir in gebräuchlicher Weise die folgenden Verbindungen:

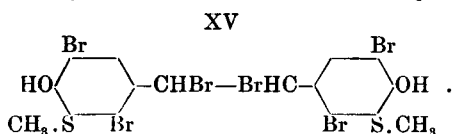
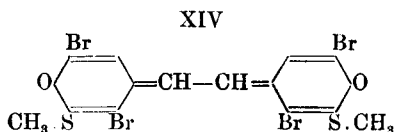


Sie sind im experimentellen Teil näher beschrieben worden.

Sehr eigenartig ist dagegen das Verhalten des *Pseudobromids* beim Schütteln mit Äther und Natriumacetat; es verliert 1 Mol. Bromwasserstoff und geht in einen tiefschwarzen chinonartigen Körper über, der aber kein einfaches *Methylenchinon* ist. Er nimmt allerdings leicht wieder Bromwasserstoff unter Bildung eines Pseudobromids auf, aber dieses Bromid ist ganz verschieden von dem ursprünglichen, es gehört nicht mehr der p-Kresolreihe an.

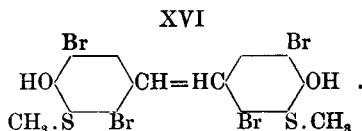
Unserer Meinung nach liegt in der schwarzen Verbindung ein *Stilbenchinon* vor, vergleichbar mit dem von

Zincke und Fries¹⁾ eingehend untersuchten *Tetrachlor-* und *Tetrabromstilbenchinon*, welche sich ebenfalls durch große Schwerlöslichkeit und intensive Farbe auszeichnen. Der schwarzen Verbindung würde dann Formel XIV zukommen und der aus ihr durch Addition von Bromwasserstoff entstehenden, dem *Pseudobromid*, die Formel XV:



Durch Wasser oder Alkohol wird das Pseudobromid rasch zersetzt und Chinon (Formel XIV) zurückgebildet, ganz ähnlich wie dies bei den früher untersuchten Stilbenderivaten der Fall ist, deren Pseudohalogenide ebenfalls die Stilbenchinone leicht regenerieren.

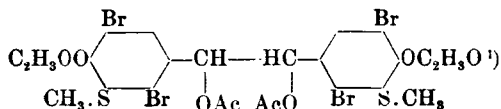
Auch bei der Reduktion verhält sich die schwarze Verbindung wie die früher beschriebenen Stilbenchinone, es entsteht ein *Dioxystilbenderivat* (XVI), welches durch Oxydation mit Salpetersäure wieder in das schwarze Chinon übergeführt werden kann.



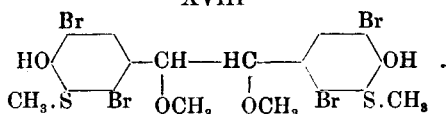
In guter Übereinstimmung mit der angenommenen Formel (XIV) steht auch das Verhalten der schwarzen Verbindung gegen Essigsäureanhydrid und gegen Methylalkohol, man erhält *Hydrobenzoinderivate*. Im ersten Fall bildet sich eine *Tetracetylverbindung* (XVII), im zweiten ein *Dimethoxyderivat* (XVIII).

¹⁾ Diese Annalen 325, 19 und 44 (1902).

XVII



XVIII



Beide Verbindungen sind vorläufig aber nur in einer Form erhalten worden, während bei den Versuchen von Zincke und Fries mehrfach auch die *Isohydrobenzoin-derivate* dargestellt werden konnten.

Die hier beschriebene Umwandlung eines *Pseudobromids* des *p*-Kresols in ein *Stilbenderivat* steht bis jetzt ganz vereinzelt da; bei keinem der bisher untersuchten Pseudobromide sind ähnliche Beobachtungen gemacht worden. Geling die Abspaltung von Bromwasserstoff, so verlief sie intramolekular, man erhielt *Methylenchinone* welche wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt werden konnten, niemals trat Kondensation in der hier angenommenen Weise ein.

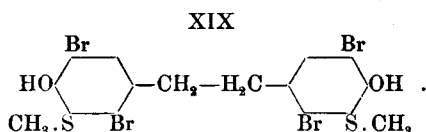
Mehrfach ist dagegen, sowohl von Auwers als auch von Zincke die Umwandlung von Pseudobromiden der Benzolreihe in *Diphenylmethanderivate* beobachtet worden²⁾, allerdings unter Bedingungen, welche von den hier eingehaltenen gänzlich verschieden sind. Es war also von vornherein wenig wahrscheinlich, daß wir *Diphenylmethanderivate* in Händen hatten, wir haben aber trotzdem einige darauf bezügliche Versuche angestellt, die aber sämtlich zu einem negativen Resultat führten; sie sind im experimentellen Teil kurz erwähnt worden.

Der Übergang eines *p*-Kresolderivats in ein *Stilbenderivat* ist ohne weiteres verständlich, schwer zu erklären ist aber, warum an Stelle der *Dioxystilbenverbindung* (XVI)

¹⁾ Ac = C₂H₅O.

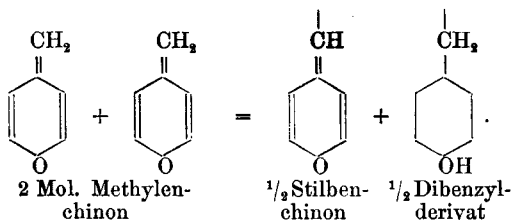
²⁾ Diese Annalen 349, 84 (1906) und 344, 93 (1905).

deren Oxydationsprodukt, das *Chinon*, erscheint. Diese Oxydation kann nur so zustande gekommen sein, daß gleichzeitig ein Reduktionsprozeß verläuft; bei der Bildung des schwarzen Chinons aus dem Pseudobromid muß noch ein zweiter Körper entstanden sein — das ist nun auch tatsächlich der Fall. Dieser zweite Körper ist farblos und alkalilöslich, er läßt sich durch Oxydation nicht in das schwarze Chinon überführen; seiner Zusammensetzung und seinem sonstigen Verhalten nach liegt in ihm ein *Dibenzylderivat* vor, entsprechend der Formel:

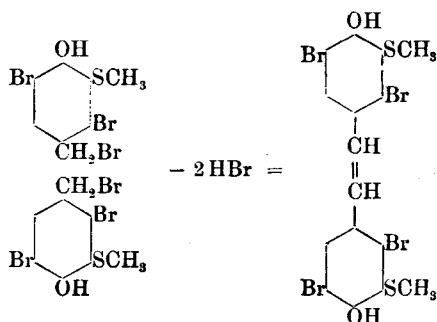


Abgesehen von Nebenprodukten, die wir nicht haben charakterisieren können, entstehen also bei der Umwandlung des Pseudobromids (II) zwei Produkte, ein *Stilbenchinon* (XIV) und ein *Dibenzylderivat* (XIX), beide in annähernd gleicher Menge.

Die Entstehung der beiden Verbindungen kann verschieden erklärt werden; am wahrscheinlichsten erscheint uns, daß, wie bei anderen Pseudobromiden, auch hier durch Abspaltung von Bromwasserstoff zunächst ein *Methylenchinon* entsteht, das aber nicht beständig ist, sich auch nicht polymerisiert, sondern sich gegenseitig oxydiert und reduziert, wie es das folgende, wohl ohne weiteres verständliche Schema dartut:

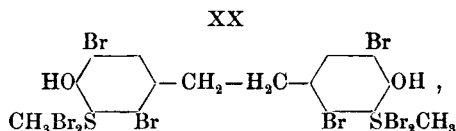


Möglich ist aber auch, daß 2 Mol. des Pseudobromids sich unter Austritt von Bromwasserstoff zum Dioxystilbenderivat kondensieren:



welches dann durch 2 weitere Mol. Pseudobromid zum Chinon oxydiert wird. Die Oxydation würde durch Abgabe von Brom zu erklären sein, und so auch die Bildung des Dibenzylderivats verständlich werden.

Die *Dibenzylverbindung* (XIX) haben wir näher untersucht, sie addiert leicht Brom und geht in ein charakteristisches *Perbromid* (XX) über,



welches beim Schütteln mit Chloroform und Alkali einen tiefschwarzen Körper gibt. Wir hofften, auf diese Weise zu dem oben besprochenen Chinon zu kommen und so die Dibenzylreihe mit der Stilbenreihe zu verknüpfen. Tatsächlich sieht die erhaltene schwarze Substanz dem Chinon täuschend ähnlich, sie hat auch die gleiche Zusammensetzung und gibt mit Bromwasserstoff ein Pseudobromid, das wieder in das Chinon zurückverwandelt werden kann. Kleine Unterschiede sind aber doch vorhanden, über welche man nicht hinweg sehen darf. Das Chinon aus dem Dibenzylderivat läßt sich nur schwierig reduzieren, und sein Pseudobromid ist beständiger wie das vorhin beschriebene. (Vgl. auch den experimentellen Teil.)

Experimenteller Teil.

2,5-Dibrom-3-sulfmethyl-1,4-kresolpseudobromid

(Formel II bzw. III).

Das Pseudobromid bildet sich aus dem Perbromid (I) durch Abspaltung von Bromwasserstoff. Diese Abspaltung tritt schon beim Kochen des Perbromids mit Eisessig ein, gleichzeitig spaltet sich aber auch Brom ab, man erhält ein Gemisch von Pseudobromid mit 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-methylsulfid¹⁾; die Trennung beider Verbindungen ist umständlich. Die Methode ist zur Darstellung größerer Menge nicht brauchbar.

Auch beim Schütteln des Perbromids mit Äther und Wasser findet Abspaltung von Bromwasserstoff statt, gleichzeitig entsteht das *Sulfoxyd* der Reihe; bei Anwendung von viel Wasser bildet sich vorzugsweise das *Pseudobromid*, bei Anwendung von wenig das *Sulfoxyd*.²⁾ Will man das Pseudobromid auf diese Weise darstellen, so schüttelt man 100 ccm Äther gut mit 200 ccm Wasser durch und setzt dann unter Schütteln 10 g Perbromid zu; es tritt rasch Lösung ein, und der Äther nimmt eine gelbe bis bräunliche Farbe an, die wahrscheinlich durch kleine Mengen des schwarzen Stilbenchinons verursacht wird. Man läßt den Äther abdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Benzol oder Eisessig um. Ausbeute 4—5 g.

Am glattesten erfolgt die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Perbromid durch Einwirkung von Alkaliacetat bei Gegenwart von Eisessig. Diese Methode eignet sich am besten zur Darstellung größerer Mengen von Pseudobromid.

30 g Perbromid werden möglichst fein zerrieben, dann mit 150 ccm Eisessig gut gemischt, 7,5 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat zugesetzt und das Ganze so

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 422 (1911).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 421 (1911).

lange sorgfältig durchgerührt, bis ein weißer Krystallbrei entstanden und das Perbromid vollständig verschwunden ist. Man saugt scharf ab, wäscht mit etwas Eisessig nach und krystallisiert nach dem Trocknen aus heißem Benzol oder Chloroform um; im Rückstand bleibt Bromkalium. Ausbeute 16–18 g. Als Nebenprodukt entsteht immer in wechselnden Mengen die unten beschriebene Acetylverbindung (Formel XIII), sie bleibt beim Umkrystallisieren in der Mutterlauge. Andere Nebenprodukte gehen in die Eisessiglauge über, sie sind nicht weiter untersucht worden.

Das *Pseudobromid* krystallisiert in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 130–131°; in heißem Eisessig, heißem Chloroform und heißem Benzol ist es leicht löslich, viel weniger löst es sich in der Kälte; in Benzin ist es schwer löslich, in Äther ziemlich löslich.¹⁾

In seinem Verhalten stimmt das *Pseudobromid* mit den früher untersuchten Pseudobromiden des *p-Kresols* gut überein; der Austausch von Brom gegen OH, OCH₃, OC₂H₅O vollzieht sich leicht und glatt, auch das zugehörige *Acetylderivat* entsteht sehr leicht. In ein *Methylenchinon* hat das Pseudobromid noch nicht übergeführt werden können, an Stelle des Methylenchinons erhält man immer das schwarze *Stilbenchinon*, so z. B. beim Schütteln des Bromids in Äther- oder Chloroformlösung mit Natriumacetat; in sehr kleiner Menge entsteht es auch, wenn an Stelle von Natriumacetat nur mit Wasser geschüttelt wird. Sodalösung und stark verdünntes Alkali wirken ähnlich wie Natriumacetat, doch muß ein Überschuß vermieden werden, da die Reaktion sonst sofort über die Bildung der schwarzen Verbindung hinausgeht, man erhält schmutziggraue Produkte, die noch nicht untersucht sind.

Wird das *Pseudobromid* in trockenem Zustand mit n-Alkali zusammengebracht, so bildet sich kein schwarzes

¹⁾ Wegen der Analysen vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 44, 424 (1911).

Chinon, es treten eigenartige Erscheinungen auf, wie sie bei Pseudobromiden des p-Kresols noch nicht beobachtet worden sind. Das Bromid färbt sich langsam dunkelgrün, ohne daß bemerkbare Mengen in Lösung gehen. Die grüne Substanz ist ein Natriumsalz, durch Zusatz von Säure geht sie in einen gelben schwerlöslichen Körper über, der auf Zusatz von Alkali wieder grün wird. Näher untersucht ist die Verbindung noch nicht.¹⁾

Einwirkung von Pyridin. Gegen Pyridin verhält sich das Pseudobromid genau so wie das Tetrachlorpseudobromid des p-Kresols. Es entsteht ein *Pyridiniumbromid*, welches sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzt. Nach den früheren Erfahrungen war ein Diphenylmethanderivat zu erwarten.²⁾ Untersucht haben wir die Verbindung noch nicht, sondern nur konstatiert, daß bei der Behandlung mit Salpetersäure sich eine Nitroverbindung vom Schmelzp. 205° bildet; das schwarze Chinon entsteht nicht.

Reduktion des Pseudobromids. Die Reduktion gelingt in ätherischer Lösung mit Zink und konz. Salzsäure, man erhält 2,5-Dibrom-1,4-kresol-3-methylsulfid vom Schmelzpunkt 53°.³⁾

Acetylderivat des Pseudobromids (Formel X).

Das Pseudobromid wird mit Essigsäureanhydrid übergossen und etwas konz. Schwefelsäure zugesetzt, unter Erwärmen tritt Lösung ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Acetylderivat ab. Man erwärmt noch etwas, gießt dann in Wasser und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Farblose, würfelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 136°, leicht löslich in Eisessig und in heißem Methyl- oder Äthylalkohol; unlöslich in Alkali.

¹⁾ Das Tetrachlor-p-kresolpseudobromid löst sich unter Bildung von Octochlordiphenolmethan (diese Annalen 349, 98 [1906]). Das Pseudobromid des Tetrabromdioxystilbens gibt dagegen mit Alkali ein grünes Natriumsalz (diese Annalen 325, 35 [1902]).

²⁾ Diese Annalen 349, 83 (1906).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 422 (1911).

0,1627 g gaben 0,2115 AgBr und 0,0890 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₀ H ₉ O ₂ SBr ₃	Gef.
Br	55,40	55,32
J	7,40	7,50

2,5-Dibrom-3-sulfmethyl-4-oxy-benzylalkohol (Formel XI).

Man löst das Pseudobromid in Aceton, setzt etwa $\frac{1}{3}$ Vol. Wasser zu, läßt 10—12 Stunden stehen, fällt mit Wasser aus, reinigt durch Umlösen in Soda und kristallisiert aus Benzol um.

Glashelle, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 125—126°, leicht löslich in Eisessig, Methylalkohol, heißem Benzol, schwer löslich in Benzin. Leicht löslich ohne Veränderung in Soda und in Alkali.

0,1030 g gaben 0,1184 AgBr und 0,0731 BaSO₄.

	Ber. für C ₈ H ₈ O ₂ SBr ₂	Gef.
Br	48,75	48,92
S	9,77	9,75

Bromwasserstoff-Eisessig regeneriert das Pseudobromid; konz. Schwefelsäure führt in eine Verbindung über, die der Diphenylmethanreihe angehören dürfte¹⁾, mit Salpetersäure gibt sie ein Nitroderivat, anscheinend identisch mit dem aus dem Pyridinderivat dargestellten (vgl. oben).

2,5-Dibrom-3-sulfmethyl-4-oxy-benzylmethylläther
(Formel XII).

Das Pseudobromid wird mit 5 Tln. Methylalkohol gekocht, bis eine ausgefällte Probe sich klar in Alkali löst, dann mit Wasser gefällt und aus Benzin umkristallisiert.

Kleine weiße Nadeln vom Schmelzp. 81—82°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Benzin; Soda und Alkali lösen ohne Veränderung.

I. 0,1528 g gaben 0,1790 CO₂ und 0,0409 H₂O.

II. 0,2339 g „ 0,2578 AgBr und 0,1647 BaSO₄.

¹⁾ Vgl. diese *Annalen* **349**, 97 (1906).

	Ber. für $C_9H_{10}O_2SBr_2$	Gef.	
		I	II
C	31,57	31,95	—
H	2,95	2,99	—
Br	46,75	—	46,90
S	9,37	—	9,67

Einwirkung von Salpetersäure. Überführung in 2,5-Dibrom-3-nitro-4-oxy-benzylmethyläther (Formel VIII). Man löst die Methoxyverbindung in 5 Tln. Eisessig, setzt unter Kühlung $1\frac{1}{2}$ Tle. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) zu und läßt stehen, die anfangs rotbraune Flüssigkeit wird heller und scheidet kleine Kryställchen ab; man setzt 3 Tle. Wasser zu, saugt ab, wäscht mit 50 prozentiger Essigsäure aus und krystallisiert aus heißem Benzin um.

Lange gelbe Nadeln vom Schmelzp. $120-121^\circ$, leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, schwerer in Benzin. Die Alkalisalze sind rot gefärbt, in Wasser ziemlich schwer löslich.

I. 0,1572 g gaben 0,1642 CO_2 und 0,0324 H_2O .

II. 0,1755 g „ 0,1946 AgBr.

	Ber. für $C_9H_7O_4NBr_2$	Gef.	
		I	II
C	28,15	28,49	—
H	2,07	2,31	—
Br	46,90	—	47,19

2,5-Dibrom-3-sulfmethyl-4-oxy-benzylacetat (Formel XIII).

Man erhitzt das Pseudobromid mit Eisessig und etwas Natriumacetat, bis die anfangs gelbe Lösung sich wieder entfärbt hat, fällt mit Wasser und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Lange farblose, dicke Nadeln vom Schmelzp. 137° , leicht löslich in Benzol, heißem Eisessig und heißem Methylalkohol.

0,1341 g gaben 0,1368 AgBr und 0,0844 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_3SBr_2$	Gef.
Br	43,22	43,41
S	8,66	8,64

Das *Acetylderivat* verhält sich nicht wie ein Phenol, es kann als chinoide Verbindung angesehen werden, eine Auffassung, welcher wir den Vorzug geben.¹⁾ In Soda ist es unlöslich und färbt sich damit allmählich bläulich grün, von Alkali wird es langsam unter Zersetzung und vorübergehender Grünfärbung gelöst. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Diacetylverbindung.

Diacetylverbindung. Kann sowohl aus dem oben beschriebenen Derivat, als auch aus dem Pseudobromid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt werden; man fällt dann mit Wasser und krystallisiert aus Benzin um.

Farblose kleine Nadeln vom Schmelzp. 131°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, weniger in Benzin.

In Alkali ist es unlöslich und wird auch nicht dadurch gefärbt.

0,1546 g gaben 0,1410 AgBr und 0,0900 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ O ₄ SBr ₂	Gef.
Br	38,81	38,82
S	7,78	7,99

2,5-Dibrom-3-nitro-1,4-kresolpseudobromid
(Formel VII).

Das Pseudobromid wird in 4 Tln. Eisessig verteilt und unter Kühlung 2 Tle. Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) zugesetzt; es tritt rasch Lösung ein, und beim Stehen scheiden sich aus der rotbraunen Flüssigkeit glänzende gelbe Nadeln ab. Man verdünnt mit Wasser, saugt ab und krystallisiert aus Benzin um.

Schöne gelbe Nadeln vom Schmelzp. 118—119°, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, weniger in Benzin.

0,1644 g gaben 0,2370 AgBr.

	Ber. für C ₇ H ₄ O ₃ NBr ₂	Gef.
Br	61,52	61,35

¹⁾ Diese Annalen **320**, 170 u. 193 (1902).

Die Verbindung ist ihrem ganzen Verhalten nach ein *Pseudobromid* und kann daher auch als chinoider Körper in Übereinstimmung mit Formel III angesehen werden. Mit Soda und Alkali geht sie in eine dunkelrote Verbindung über, welche sich langsam mit rotgelber Farbe löst. Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht die oben beschriebene Methoxyverbindung (Formel VIII, vgl. auch die Einleitung).

*Tetrabrom-disulfmethyl-stilbenchinon*¹⁾

(Formel XIV).

Die Überführung des Pseudobromids (Formel II) in das schwarze Stilbenchinon gelingt am besten in ätherischer Lösung mit Natriumacetat, welches man trocken oder im gelösten Zustande anwenden kann. Wichtig ist, daß das Pseudobromid vollständig in Äther gelöst ist, da sonst andere Produkte entstehen.²⁾ Auch in Chloroformlösung läßt sich die Umwandlung gut durchführen; doch ist Äther bequemer.

Man löst 10 g Pseudobromid in 300 ccm Äther und schüttelt diese Lösung so lange mit 200 ccm n-Natriumacetatlösung, bis eine Probe der Ätherlösung mit frischem Natriumacetat kein schwarzes Chinon mehr gibt. Die gelbe Ätherlösung wird, so gut es geht, von dem schwarzen Brei getrennt und dieser abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und dann mit Eisessig ausgekocht. Die Ausbeute beträgt etwa 4 g.

Der Äther und der zum Auskochen verwendete Eis-

¹⁾ Die Bezeichnungen entsprechen den von Zincke und Fries für die Chinone und Pseudobromide gebrauchten.

²⁾ Bei einem Versuch wurden 2 g Pseudobromid mit 20 ccm Äther und 20 ccm n-Natriumacetatlösung geschüttelt, es entstand kein schwarzes Chinon, sondern ein tief olivengrüner Körper, dessen Natur unklar geblieben ist. Beim Kochen mit Eisessig hinterblieb eine geringe Menge des schwarzen Chinons, und in Lösung ging eine Verbindung von den Eigenschaften der Acetylverbindung (Formel XIII), die Analyse ergab aber keine stimmenden Zahlen.

essig enthalten neben kleinen Mengen von Nebenprodukten das unten beschriebene Dibenzylderivat und werden auf dieses verarbeitet, die erhaltene Menge entspricht ungefähr der des Chinons.

Bequemer arbeitet man mit festem wasserfreien Natriumacetat. Die gesättigte ätherische Lösung des Pseudobromids wird mit einem großen Überschuß von feingepulvertem entwässerten Natriumacetat versetzt und so lange geschüttelt, bis eine Probe der Ätherlösung nicht mehr mit Natriumacetat reagiert, dann wird die Ätherlösung abgegossen, der Rückstand auf ein Filter gebracht, erst mit Alkohol, dann mit Wasser gut ausgewaschen und schließlich mit Eisessig ausgekocht. Die Ausbeute ist die gleiche; die ätherische Lösung und der Eisessig enthalten das Dibenzylderivat. Für die meisten Verwendungen ist das auf die eine oder andere Weise dargestellte Chinon ausreichend rein.

Zur Analyse haben wir es dadurch gereinigt, daß wir es in sein Reduktionsprodukt überführten und dieses wieder oxydierten (vgl. unten).

Das *Tetrabromdisulfmethylstilbenchinon* bildet ein tief-schwarzes Pulver, welches gegen 240° unter Zersetzung schmilzt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich, auch in Tetrachloräthan löst es sich nur in geringer Menge, bedeutend besser in heißem Nitrobenzol.

0,1608 g gaben 0,1956 AgBr und 0,1184 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₀ O ₂ S ₂ Br ₄	Gef.
Br	51,75	51,77
S	10,37	10,15

In seinem Verhalten gleicht das schwefelhaltige Chinon im großen und ganzen dem *Tetrabromstilbenchinon*. Durch Bromwasserstoff wird es in ein *Pseudobromid* übergeführt, durch Reduktion mit Zinnchlorür entsteht ein *Dioxystilbenderivat*, mit Essigsäureanhydrid eine *Tetraacetylverbindung*, ein Derivat des Hydrobenzoins. Auch mit Methylalkohol tritt es in Reaktion, aber weniger leicht,

wie die Tetrabromverbindung. Die Darstellung des Methoxyderivats gelingt nur bei Gegenwart von Alkali. Hier sowohl wie bei der Tetraacetylverbindung haben wir nur eine Form erhalten, die wir zur *Hydrobenzoinreihe* rechnen, die Isohydrobenzoinderivate entstehen jedenfalls nur in geringer Menge. Nicht durchgeführt ist bis jetzt die Addition von Wasser an das Chinon, also dessen Umwandlung in das zugehörige Hydrobenzoin, sie scheint mit verdünntem Alkali bei Gegenwart von Aceton erreichbar zu sein, wenigstens entstehen alkalilösliche Produkte.

Mit konz. Schwefelsäure gibt das Chinon eine schleimige schmutzigrüne Lösung, welche beim Erkalten grün und klar wird, auf Zusatz von Wasser entsteht eine schwärzliche Fällung, die zum Teil in Alkali löslich ist, der Rückstand ist schwarz und könnte Chinon sein.

Salpetersäure (1,5 spez. Gew.) löst das Chinon sofort unter heftiger Reaktion auf, es entsteht ein Nitroderivat, welches durch Wasser ausgefällt werden kann; in Alkali löst es sich mit brauner Farbe, welche nach einiger Zeit in rot umschlägt. *Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. wirkt auch in der Wärme nur langsam ein, rascher bei Gegenwart von Eisessig.

Diacetoxy-tetrabrom-disulfmethyl-hydrobenzoindiacetat
(Formel XVII).

1 g Chinon wird mit 5 ccm Eisessig und 2 ccm Essigsäureanhydrid nach Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure gelinde erwärmt, bis alles farblos in Lösung gegangen ist, dann Wasser zugesetzt und der krystallinische Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert.

Farblose, dicke, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 236°, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

0,1473 g gaben 0,1349 AgBr und 0,0838 BaSO₄.

Ber. für C₂₄H₂₂O₈S₂Br₄

	Ber. für C ₂₄ H ₂₂ O ₈ S ₂ Br ₄	Gef.
Br	38,91	38,91
S	7,80	7,81

Tetrabrom-disulfmethyl-p-dioxy-hydrobenzoindimethyläther
(Formel XVIII).

Aus dem schwarzen Chinon durch Einwirkung von Methylalkohol bei Gegenwart von Alkali dargestellt. Methylalkohol allein wirkt auf das Chinon nicht ein, auch ein Zusatz von Schwefelsäure beschleunigt die Reaktion nicht.

1 g Stilbenchinon wird mit 20 ccm Methylalkohol erwärmt, nach und nach 4 ccm 2 n-Natronlauge zugefügt und so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Man filtriert, fällt mit Eisessig und krystallisiert nach dem Auswaschen aus Eisessig um.

Große, glänzende, farblose Krystalle von rhombischem Habitus, bei 182° schmelzend; fast unlöslich in Alkohol schwer löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Alkali.

I. 0,1477 g gaben 0,1733 CO₂ und 0,0361 H₂O.

II. 0,1445 g „ 0,1582 AgBr und 0,0970 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₈ O ₄ S ₂ Br ₄	Gef.	
		I	II
C	31,67	32,00	—
H	2,66	2,73	—
Br	46,89	—	46,60
S	9,40	—	9,21

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure dargestellt und aus Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert. Kleine weiße, warzenförmige Krystalle, bei 220—222° unter Zersetzung schmelzend. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

0,1652 g gaben 0,1613 AgBr und 0,1012 BaSO₄.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₂ O ₆ S ₂ Br ₄	Gef.
Br	41,75	41,55
S	8,37	8,41

Tetrabrom-disulfmethyl-p-dioxystilben
(Formel XVI).

Das Chinon wird in einer Lösung von Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure gut verteilt und die Mischung ge-

linde erwärmt. Die Reduktion tritt rasch ein, das Produkt scheidet sich weiß krystallinisch ab; es wird abgesaugt und mit Eisessig gut ausgewaschen. Zur Reinigung löst man in warmem Methylalkohol unter Zusatz von wenig Natronlange, filtriert und setzt sofort Eisessig im Überschuß zu. Der ausgeschiedene krystallinische Niederschlag wird abgesaugt, zuerst mit Eisessig, dann mit Methylalkohol und Äther nachgewaschen.

Kleine farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 245° , in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, löslich in der Wärme in Nitrobenzol und in Tetrachloräthan; beim Erkalten scheidet es sich wieder in Blättchen ab. In Alkali ist es ohne Veränderung löslich.

I. 0,1701 g (nicht umkrystallisiert) gaben 0,1950 CO_2 und 0,0316 H_2O .

II. 0,1599 g gaben 0,1927 AgBr und 0,1203 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2\text{Br}_4$	Gef.	
		I	II
C	30,96	31,26	—
H	1,95	2,07	—
Br	51,58	—	51,28
S	10,34	—	10,33

Durch Oxydation mit Salpetersäure kann das Dioxyderivat wieder in das Chinon zurückverwandelt werden, mit Essigsäureanhydrid geht es in eine Diacetylverbindung über.

Diacetylverbindung. Das Dioxyderivat wird mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure einige Zeit erwärmt, es erfolgt Umsetzung, ohne daß Lösung eintritt. Man verdünnt mit Eisessig, saugt ab und krystallisiert aus Essigsäureanhydrid um. Kleine farblose Nadelchen, über 280° schmelzend, fast unlöslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Essigsäureanhydrid.

0,1192 g gaben 0,1267 AgBr und 0,0790 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2\text{Br}_4$	Gef.
Br	45,43	45,13
S	9,10	9,10

Oxydation zum Stilbenchinonderivat. 2 g Dioxyverbindung werden mit 50 ccm Eisessig bis nahe zum Sieden erhitzt und dann nach und nach 1 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), die mit etwas Eisessig verdünnt ist, zugefügt. Die Oxydation tritt rasch ein, man filtriert sofort ab und wäscht mit heißem Eisessig gut nach. Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte der berechneten, da gleichzeitig eine Nitroverbindung entsteht, welche in der Essigsäure gelöst bleibt; sie krystallisiert in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzp. 168° , ist aber nicht näher untersucht worden.

Tetrabrom-disulfmethyl-p-dioxydibenzyl-pseudodibromid
(Tetrabromdisulfmethyl-p-dioxystilbendibromid).
(Formel XV).

Das schwarze Stilbenchinon wird in Chloroform gut verteilt und Bromwasserstoff eingeleitet; es geht rasch in Lösung, und das Pseudobromid scheidet sich ab. Man läßt einige Zeit stehen, filtriert und krystallisiert aus Eisessig um, der etwas Bromwasserstoff enthält.

Farblose kleine Nadeln, bei 205° unter Zersetzung schmelzend, schwer löslich in Chloroform, leichter in heißem Eisessig und in Tetrachloräthan.

0,1322 g gaben 0,2628 AgBr und 0,1106 BaSO₄.

Ber. für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S ₂ Br ₄		Gef.
Br	61,51	61,38
S	8,22	8,33

Das Pseudobromid verliert leicht Bromwasserstoff und geht wieder in das schwarze Chinon über, so beim Behandeln mit Methyl- und Äthylalkohol, mit wäßrigem Aceton und verdünntem Eisessig. Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Chinon.

Tetrabrom-disulfmethyl-p-dioxydibenzyl
(Formel XIX).

Entsteht neben dem schwarzen Stilbenchinon bei der Darstellung desselben aus dem Pseudobromid (Formel II);

zum größeren Teil bleibt es im Äther gelöst, zum kleineren scheidet es sich mit dem Chinon aus und wird durch siedenden Eisessig von diesem getrennt (vgl. die Darstellung des Chinons).

Man läßt die Ätherlösung abdunsten, zieht den Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Äther aus, um leicht lösliche Nebenprodukte¹⁾ zu entfernen, und krystallisiert aus siedendem Eisessig um.

Dünne, glänzende Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkt 202° , sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, etwas leichter in siedendem Eisessig und in Tetrachloräthan. In Alkali ohne Zersetzung löslich.

I. 0,1836 g gaben 0,2065 CO_2 und 0,0389 H_2O .

II. 0,1570 g „ 0,1896 AgBr und 0,1139 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2\text{Br}_4$	Gef.	
		I	II
C	30,86	30,67	—
H	2,26	2,37	—
Br	51,42	—	51,40
S	10,31	—	9,96

Diacetylverbindung. Man erwärmt mit Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Die Acetylverbindung scheidet sich krystallinisch aus, sie kann aus Eisessig oder Benzol umkrystallisiert werden.

Kleine farblose Tafeln oder Nadeln vom Schmelzpunkt 219° , schwer löslich in Eisessig, etwas leichter in Benzol und Aceton.

0,1753 g gaben 0,1864 AgBr und 0,1159 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2\text{Br}_4$	Gef.
Br	45,30	45,25
S	9,08	9,07

¹⁾ Eine reine Verbindung haben wir aus diesen halbschmierigen Nebenprodukten nicht isolieren können, sie lassen sich aber ganz gut auf das Pseudobromid bzw. das schwarze Chinon verarbeiten. Man behandelt sie mit Eisessig-Bromwasserstoff, preßt das entstehende krystallinische Produkt scharf ab, zieht mit Äther aus und schüttelt mit festem Natriumacetat.

Verhalten gegen Salpetersäure. Das Dibenzylderivat kann durch Salpetersäure nicht zum Chinon oxydiert werden; es entsteht eine Nitroverbindung, beide SCH_3 -Gruppen werden durch NO_2 ersetzt. Man verteilt die Dibenzylverbindung in Eisessig, setzt ausreichend Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) hinzu und erwärmt gelinde. Die Umwandlung erfolgt, ohne daß Lösung eintritt, das Nitroderivat scheidet sich krystallinisch ab, man filtriert, wäscht mit Eisessig nach und krystallisiert aus Tetrachloräthan um.

Kleine gelbe, glänzende Kryställchen, über 260° unter Zersetzung schmelzend, kaum löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Eisessig, leicht in heißem Tetrachloräthan.

0,1554 g gaben 0,1880 AgBr.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4$

Gef.

Br 51,59

51,49

Die Alkalisalze sind dunkelrot, in Wasser schwer löslich.

Perbromid. Das Dibenzylderivat addiert leicht 2 Mol. Brom und bildet ein charakteristisches Perbromid (Formel XX).

5 g der Dibenzylverbindung werden in 50 ccm heißem Tetrachloräthan gelöst und nach und nach 2,5 ccm Brom, mit dem doppelten Volum Tetrachloräthan verdünnt, hinzugesetzt und erkalten gelassen. Es tritt schwache Bromwasserstoffentwicklung ein, und das Perbromid scheidet sich fast quantitativ in dunkel orangeroten Nadeln aus. In Äther und in Chloroform ist es kaum löslich, in Tetrachloräthan löst es sich in der Wärme auf und kann daraus bei Gegenwart von etwas Brom umkrystallisiert werden. Beim Erhitzen zersetzt es sich gegen 150° unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff.

0,1573 g gaben 0,2522 AgBr und 0,0744 BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{Br}_8$

Gef.

Br 67,91

68,23

S 6,80

6,50

Eine Bestimmung des addierten Broms durch Titration ließ sich nicht ausführen, da der Farbumschlag nicht zu erkennen war.

Beim Kochen mit Eisessig spaltet das Perbromid Brom ab und geht wieder in das Dibenzylderivat über, ebenso beim Behandeln mit Natriumbisulfit. Alkali führt es in ein schwarzes Chinon über.

Überführung des Perbromids $C_{16}H_{14}O_2S_2Br_8$ in ein schwarzes Chinon.

2 g Perbromid werden mit 20 ccm Chloroform und 20 ccm $\frac{n}{2}$ -Natronlauge gut durchgeschüttelt. Die Umwandlung tritt rasch ein, man erhält einen dicken schwarzen Brei, der nach Zusatz von Alkohol abgesaugt und gut mit Alkohol und Eisessig nachgewaschen wird.

Die so erhaltene Verbindung gleicht in Aussehen und Löslichkeit ganz dem oben beschriebenen Chinon und besitzt auch die gleiche Zusammensetzung.

0,1472 g gaben 0,1797 AgBr und 0,1063 BaSO₄.

	Ber.	Gef.
Br	51,75	51,95
S	10,37	9,91

Vorläufig möchten wir beide Verbindungen aber nicht für identisch ansprechen; die hier in Rede stehende wird von Zinnchlorür-Eisessig nur langsam reduziert, doch scheint das entstehende Reduktionsprodukt mit dem oben beschriebenen übereinzustimmen.

Gegen *Bromwasserstoff* verhält sich das zweite Chinon genau wie das erste; beim Einleiten von Bromwasserstoff in die Chloroformsuspension geht es rasch farblos in Lösung und das *Pseudobromid* scheidet sich krystallinisch ab. Dieses Pseudobromid unterscheidet sich von dem früher beschriebenen dadurch, daß es weniger leicht in das schwarze Chinon zurückgeht, in der Zusammensetzung stimmt es mit ihm überein, auch der Schmelzpunkt ist nahezu der gleiche.

0,1427 g gaben 0,2084 AgBr und 0,0844 BaSO₄.

	Ber.	Gef.
Br	61,51	62,15
S	8,22	8,12

Wir müssen es im Augenblick dahingestellt sein lassen, ob hier wirklich verschiedene Verbindungen vorliegen, sollte es der Fall sein, so kann es sich nur um Stereoisomerie handeln. Mit mehr Material hoffen wir diese Verhältnisse aufklären zu können.

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

[Abhandlung CV.]

(Eingelaufen am 7. März 1911.)

Über die Hydrierung alicyclischer Verbindungen.¹⁾

Die Hydrierung ungesättigter Kohlenstoffverbindungen unter Auflösung der mehrfachen Kohlenstoffbindungen ist auf verschiedenen Wegen durchführbar, nämlich erstens unter Anwendung chemischer Reduktionsmittel, welche geeignet sind, aus saurer oder alkalischer Quelle nascierenden Wasserstoff zu liefern, und zweitens unter Anwendung von molekularem Wasserstoff bei Gegenwart eines Katalysators. Die erste, ältere Methode ist von begrenzter Anwendbarkeit, da nur Doppelbindungen von bestimmter Lage im Molekül sich dabei reduzieren erweisen, und sie hat außerdem den Nachteil, daß unter dem Einfluß (saurer oder alkalischer) chemischer Reagenzien ungesättigte Verbindungen sehr leicht Um-

¹⁾ Im Auszug teilweise schon publiziert in den Nachrichten der K. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen, Oktober 1910, S. 517 ff.

lagerungen erleiden können. Die zweite Methode ist erst in neuester Zeit in Aufnahme gekommen. Sabatier und Senderens haben bekanntlich mit großem Erfolg unter Verwendung von *Nickel* als Katalysator u. a. die Überführung von Benzolverbindungen in vollkommen hydrierte cyclische Verbindungen vollziehen können. Man bedarf aber, um die Reaktion durchzuführen, erhöhter Temperatur. Einer solchen darf man veränderliche Verbindungen, wie es z. B. viele Körper der Terpenreihe sind, nicht aussetzen, auch benötigt man für Durchführung der Versuche relativ großer Substanzmengen. Weit geeigneter ist für Laboratoriumszwecke die von Paal¹⁾ ausgearbeitete Methode, bei der, unter Verwendung von metallischem *Palladium* als Katalysator, die Reaktion bei *gewöhnlicher Temperatur* verläuft, und die sich auch mit gutem Erfolg mit ganz kleinen Substanzmengen durchführen läßt. Ein etwas verändertes Verfahren wendete Skita²⁾ an, ferner Vavon³⁾ und endlich S. Fokin⁴⁾, der aber ausdrücklich angibt, daß *cyclische* Verbindungen mit Doppelbindungen in den Temperaturgrenzen von Zimmertemperatur bis 100° nicht merkbar reagierten.

Aus bestimmter Veranlassung hatte ich die Paalsche Methode zwecks Reduktion einiger ungesättigter Verbindungen der Terpenreihe angewendet, bei denen andere Methoden überhaupt nicht in Frage kommen konnten. Dabei habe ich das von Paal ausgearbeitete Verfahren als eines der wertvollsten neueren Hilfsmittel für die Erforschung der ungesättigten alicyclischen Verbindungen schätzen gelernt, dessen systematische Verwendung die

¹⁾ Paal, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1398, 2414 (1905); 40, 1392, 2201 (1907); 41, 805, 818, 2273, 2282 (1908); 42, 1541, 1553, 2239, 2930 (1909).

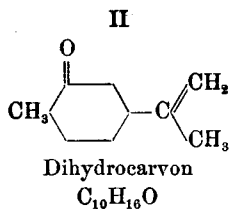
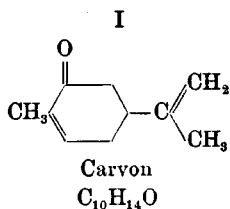
²⁾ Skita, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2938 (1908); 42, 1627 (1909).

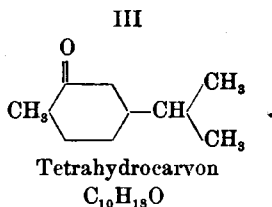
³⁾ Zentralbl. 1910, I, 858.

⁴⁾ S. Fokin, Zentralbl. 1908, II, 1996. Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 1451, 1496 (1909).

Klärung einer ganzen Reihe noch ungelöster Fragen verspricht. Der unschätzbare Vorzug der Methode in ihrer Anwendung auf Terpenverbindungen liegt zunächst darin, daß man die zu behandelnde Substanz unter Bedingungen mit Wasserstoff beladen kann, unter denen jede Umlagerung ausgeschlossen ist. Die Reaktionen verlaufen bei gewöhnlicher Temperatur und man bedarf gar keiner oder höchstens indifferenter Lösungsmittel für die zu reduzierende Substanz. Besonders zeigte sich aber — und das ist das wesentlich Neue, was hier hervorzuheben ist — daß das *Anwendungsgebiet* des Paalschen Reduktionsverfahrens ganz bedeutend über das hinausgeht, was wir mit Hilfe der eigentlich chemischen Reduktionsmethoden überhaupt erreichen können. Es lassen sich mit Hilfe des Palladiumverfahrens bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenstoffbindungen durch Wasserstoffaddition auflösen, *die anderen Reduktionsmitteln Widerstand entgegen setzen*.

So erweisen sich z. B. bei ungesättigten Ketonen bei Anwendung der bisher üblichen Reduktionsmethoden nur solche Äthylenbindungen durch Wasserstoffaddition auflösbar, die dem Carbonyl benachbart liegen. Die Paalsche Methode gestattet alle überhaupt vorhandenen Äthylenbindungen zu reduzieren. Als Beispiel diene das *Carvon* (I), das unter dem Einfluß von naszierendem Wasserstoff aus saurer oder alkalischer Quelle nur bis zu dem *Dihydrocarvon* (II) reduzierbar ist (bzw. bis zu dem zugehörigen ungesättigten Alkohol), während es sich mit freiem Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium leicht zu gesättigtem *Tetrahydrocarvon* (III) abwandeln läßt:





Man ist nunmehr also imstande das Carvon direkt und leicht in *aktives Tetrahydrocarvon* umzuwandeln, was bis dahin auf keine Weise möglich war.

Ebenso kann man in anderen Verbindungen durch freien Wasserstoff bei Anwesenheit von Palladium Äthylenbindungen zur Reduktion bringen, die bisher als nicht direkt durch Wasserstoff auflösbar galten. Dafür werden im folgenden eine ganze Reihe von Beispielen mitgeteilt werden. Diese Möglichkeit, Kohlenstoffdoppelbindungen zu lösen, *an welcher Stelle des Moleküls sie auch liegen mögen*, ist jedenfalls ein Fortschritt, der gerade für die Chemie der alicyclischen Verbindungen von besonderer Bedeutung ist.

Es kommt hinzu, daß durch Palladiumwasserstoff die Kohlenstoffdoppelbindungen so viel leichter gelöst werden, als die Doppelbindung z. B. von Sauerstoff an Kohlenstoff, daß man bei der Reduktion ungesättigter Ketone die Reaktion so leiten kann, daß so gut wie gar kein Alkohol auftritt, der Verbindungstypus, von dem man ausgeht, also erhalten bleibt. Das gelingt in bestimmten Fällen ja auch bei Anwendung der gewöhnlichen Reduktionsmethoden¹⁾, aber weitaus nicht so leicht und so vollkommen. Vor allen Dingen fallen bei Anwendung des neuen Verfahrens alle die unangenehmen Nebenerscheinungen fort, Verharzung, reichliche Pinakonbildung usw., welche bei der Reduktion ungesättigter Ketone sich sonst so unliebsam bemerklich machen. Infolgedessen sind die Ausbeuten an den reduzierten Produkten meist sehr gute.

¹⁾ Wallach, Terpene und Campher 122, 6.

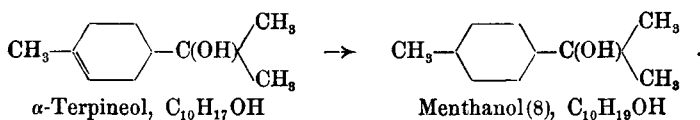
Was die technische Ausführung der Versuche betrifft, so ist den exakten Angaben von Paal kaum etwas hinzuzufügen. Eine wesentliche Bedingung für das gute Gelingen der Versuche ist aber, daß man die zu reduzierenden Substanzen in möglichst reinem Zustand verwendet. Ungesättigte Terpenverbindungen z. B., welche längere Zeit aufbewahrt waren, enthalten (infolge von Sauerstoffaufnahme usw.) stets Fremdsubstanzen, welche schädigend auf den Katalysator einwirken, so daß die Reaktionen vorzeitig zum Stillstand kommen und unbefriedigende Resultate geben. Sind die Reduktionen nicht vollständig verlaufen, so kann man ungesättigte Anteile natürlich durch Behandlung mit Permanganat entfernen.

Im folgenden wird an einer Reihe von Beispielen die Anwendbarkeit des Verfahrens auf verschiedenartige Verbindungstypen namentlich aus der Gruppe der alicyclischen Substanzen illustriert werden. Bei der praktischen Durchführung der Reduktionsversuche bin ich in sehr geschickter Weise von Hrn. Dr. Hans Tiedtke, Dr. Paul Virck und Dr. R. Schmidt unterstützt worden.

I. Reduktion einiger ungesättigter cyclischer Alkohole.

1. Darstellung von *p*-Menthanol(8) aus α -Terpineol.

Zur Reduktion wurde reines inaktives α -Terpineol vom Schmelzp. 35° verwendet, das frisch im Vakuum destilliert und dann auf Ton gut abgepreßt war. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt schnell und vollständig, wenn man das verflüssigte Terpeneol (ohne Anwendung eines Lösungsmittels) unter Wasserstoffzufuhr mit kolloidalem Palladium durchschüttelt, in dem Sinn:



Das Menthanol(8) hat folgende Eigenschaften:

Siedep. 209—210° ohne jede Zersetzung.

$d_{20} = 0,905$, $n_D = 1,4629$ bei 20°.

	Ber. für $C_{10}H_{19}OH$	Gef.
M	47,55	47,47
0,2060 g gaben 0,5790 CO_2 und 0,2401 H_2O .		
	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,85	76,66
H	12,99	13,03

Das *Phenylurethan* des gesättigten Alkohols scheidet sich beim Zusammenbringen molekularer Mengen Carbanil und p-Menthanol(8) nach einigen Tagen fest aus. Von beigemengtem Carbanilid läßt es sich sehr leicht befreien, indem man das Produkt mit wenig Benzol erwärmt, mit etwas Ligroin verdünnt und von den dabei nicht in Lösung gehenden Anteilen abfiltriert. Das aus der Benzol-Ligroinlösung herauskommende Phenylurethan wird dann noch einmal aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Es schmilzt dann sogleich bei 115 bis 116°, bei häufigem Umkrystallisieren bei 117—118°.

0,1438 g gaben 0,3891 CO_2 und 0,1196 H_2O .

	Ber. für $C_{17}H_{25}O_2N$	Gef.
C	74,11	73,79
H	9,17	9,30

Die eben mitgeteilten Versuche waren fertig gestellt, als eine Veröffentlichung von Béhal¹⁾ erschien, dem die Reduktion des α -Terpineols zu p-Menthanol(8) nach der Sabatierschen Methode gelungen ist. Die von Béhal für sein Präparat angegebenen Eigenschaften (Siedepunkt 206—208°, $d_{20} = 0,912$, $n_D = 1,4687$) stimmen ziemlich mit den oben mitgeteilten. Eine sehr erhebliche Abweichung findet sich aber beim Phenylurethan, dessen Schmelzpunkt Béhal zu 94—95° — also um 20° tiefer — angibt.

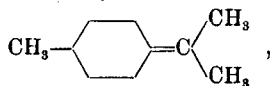
Man konnte glauben, daß diese Differenz vielleicht darauf zurückzuführen sei, daß Béhal von einem aktiven

¹⁾ Zentralbl. 1910, II, 645.

Präparat ausgegangen ist. Allerdings muß auch das aktive α -Terpineol ein *inaktives* Menthanol liefern, da bei der Wasserstoffanlagerung das asymmetrische Kohlenstoffatom verschwindet. Aber sehr wohl sind *stereoisomere* Modifikationen des Menthans und des Urethans daraus denkbar, und es war nicht ausgeschlossen, daß man, von der aktiven Verbindung ausgehend, zu einem solchen Stereoisomeren gelangen könne. Daher wurde nun ein rechtsdrehendes α -Terpineol nach Paal reduziert. Aber das Phenylurethan auch dieses Präparats schmolz schon nach einmaligem Umkrystallisieren bei 115–116°.

Als nun auf einem, weiter unten zu besprechenden, *synthetischen* Wege (aus Hexahydro-p-acetyltoluol) das p-Menthanol (8) bereitet wurde, zeigte sich, daß das aus diesem Material bereitete Phenylurethan um 95° schmolz, also ganz wie Béhal es angibt. Bei genügend häufigem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ließ sich das um 95° schmelzende Präparat aber in niedriger schmelzende und in höher (bei 116°) schmelzende Anteile zerlegen. Man dürfte es in der Tat also mit stereoisomeren Formen des Phenylurethans zu tun haben. Bemerkenswert bleibt immerhin, daß aus dem durch direkte Reduktion des α -Terpineols bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten p-Menthanol nur das hochschmelzende Phenylurethan erhalten wurde.

Die Beobachtungen Béhals über das Verhalten des Menthans (8) gegen Wasser abspaltende Agenzien stimmen ganz mit den meinen überein. Man erhält daraus leicht das von mir früher beschriebene semicyclische $\Delta^4(8)$ -Menthen

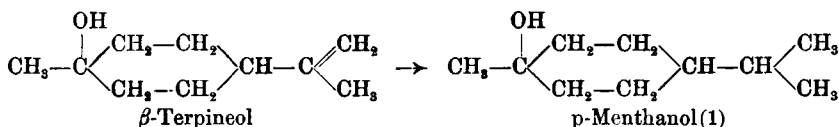


von dem aus man, wie ich seinerzeit nachwies, zum Menthon gelangen kann.¹⁾

¹⁾ Diese Annalen 360, 72ff. (1908).

2. Darstellung von *p*-Menthanol(1) (tertiärem Carvomenthol) aus β -Terpineol.

Das β -Terpineol (Schmelzp. 32°) läßt sich, wenn es unter den für das α -Terpineol angegebenen Bedingungen gereinigt ist, ebenso leicht reduzieren wie α -Terpineol.



Das Menthanol(1) ist schon vor längerer Zeit zuerst von v. Baeyer¹⁾ auf einem Umweg aus Carvomenthen dargestellt worden. Über Eigenschaften der reinen Verbindung, die zu ihrer Charakterisierung beitragen könnten, ist aber noch nichts bekannt. Diesbezüglich kann nun folgendes mitgeteilt werden.

Das Menthanol(1) siedet bei 208—209° ohne Zersetzung und zeigt $d_{20} = 0,9000$, $n_D = 1,4619$ bei 20°

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$	Gef.
M	47,55	47,64
0,2294 g gaben 0,6463 CO_2 und 0,2646 H_2O .		
	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	Gef.
C	76,85	76,84
H	12,99	12,90

Das *Phenylurethan* des *p*-Menthans(1) schmilzt bei 100—101°.

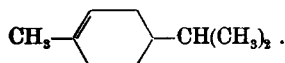
Beim Erwärmen mit Chlorzink spaltet der Alkohol sehr leicht Wasser ab. Der entstehende limonenartig riechende Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ zeigt folgende Konstanten:

	Siedep. 174—175°, $d_{21} = 0,821$, $n_D = 1,4551$ bei 21°	
	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	Gef.
M	45,63	45,61

Die Molekularrefraktion deutet auf das Fehlen einer semicyclischen Bindung. Das auf dem angegebenen Wege dargestellte, jetzt sehr zugängliche Präparat be-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2270 (1893).

steht also überwiegend oder ganz aus Δ^1 -Tetrahydro-*p*-cymol (Carvomenthen)



Die mitgeteilten Konstanten stimmen mit denen überein, welche für den auch nach anderen Methoden gewinnbaren Kohlenwasserstoff in der Literatur sich finden.

Synthese von Carvotanaceton aus Carvomenthen.

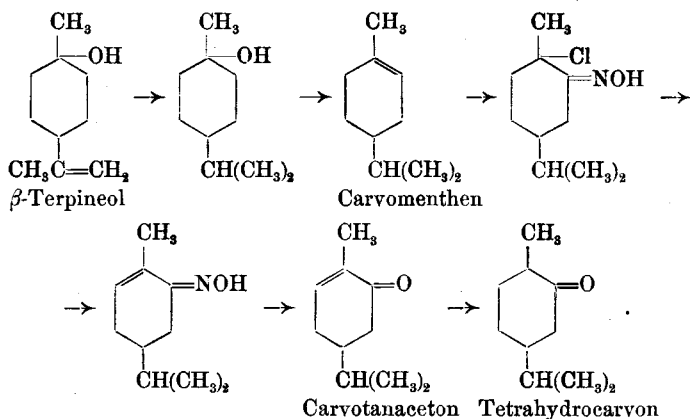
Carvomenthen verbindet sich mit Nitrosylchlorid. Das erhaltene Nitrosochlorid ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOCl}$)₂ erwies sich als nicht ganz einheitlich. Beim Umkrystallisieren aus Aceton oder Methylalkohol erhält man neben relativ schwer löslichen, bei 95—96° schmelzenden Krystallen auch niedriger (bei 75° beginnend) schmelzende Anteile. Zur weiteren Verarbeitung kam zunächst das bei 95° schmelzende Produkt. Es liefert mit Piperidin ein in Methylalkohol ziemlich schwerlösliches, in Nadeln krystallisierendes, bei 159° schmelzendes Nitrolpiperidid. Durch Chlorwasserstoffentziehung (mit Natriumacetat in Eisessiglösung) kommt man zu einem festen Oxim. Aus diesem wurde das Keton regeneriert und in das Semicarbazon verwandelt. Die erhaltene gut krystallisierte Verbindung schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 177—178°.

Das aus dem reinen Semicarbazon nochmals regenerierte Keton wurde durch Erwärmen mit einer methylalkoholischen Lösung von Hydroxylamin oximiert. Das Oxim schmolz bei 93—94° und gab mit Carvotanacetoxim gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

Es liegt also in dem aus Carvomenthen erhaltenen Keton *i*-Carvotanaceton vor und damit eine neue Synthese dieses Ketons.

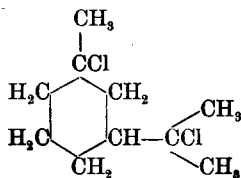
Die Abwandlung des β -Terpineols in Carvotanaceton schließt auch eine Überführung des tertiären Alkohols in Tetrahydrocarvon ein, zu dem Carvotanaceton be-

kanntlich leicht reduzierbar ist.¹⁾ Der Verlauf des Vorgangs erhellt aus folgenden Formelbildern:

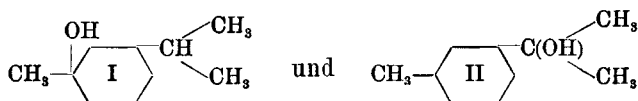


3. Reduktion des Sylveterpineols.

Die Konstitution des *Sylveterpineols*, das man aus Sylvestrenbichydrochlorid leicht erhalten kann²⁾, ist noch nicht festgestellt. Gibt man dem Ausgangskörper die Formel:



so sind, was die Stellung des Hydroxyls betrifft, zwei Möglichkeiten gegeben, während für die Lage der Doppelbindung im ungesättigten tertiären Alkohol mehrere vorhanden sind. Für das hydrierte Sylveterpineol kommen aber nur die beiden Formeln



in Betracht. Zwischen beiden wird die weitere Unter-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1960 (1895).

²⁾ Diese Annalen **357**, 74 (1907).

suchung leicht eine Entscheidung zu treffen erlauben.¹⁾ Vorläufig sei hier nur erwähnt, daß das Sylveterpineol auch leicht Wasserstoff aufnimmt und daß das *Dihydrosylveterpineol* (*m*-Menthanol) folgende Eigenschaften aufweist:

Siedep. 206—208°, $d_{18} = 0,9090$, $n_D = 1,4645$ bei 18°.

	Ber. für $C_{10}H_{18}OH$	Gef.
M	47,55	47,40

Das *Phenylurethan* des gesättigten Alkohols bildet sich langsam und ist sehr löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmilzt es bei 71—74°. Das sonstige Verhalten dieses *m*-Menthanol wird bei späterer Gelegenheit besprochen werden.

4. Reduktion des Pinolhydrats.

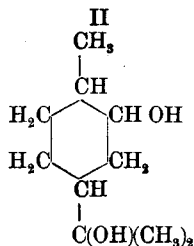
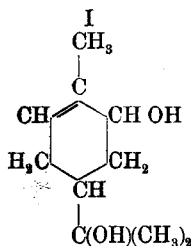
Das *i*-Pinolhydrat (Schmelzp. 131°), $C_{10}H_{18}O_2$, nimmt außerordentlich leicht Wasserstoff auf und verwandelt sich dabei in eine bei 139—140° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{20}O_2$.

I. 0,3409 g gaben 0,8662 CO_2 und 0,3568 H_2O .

II. 0,1884 g „ 0,4803 CO_2 „ 0,1996 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	I	II
C	69,71	69,30	69,53
H	11,71	11,71	11,85

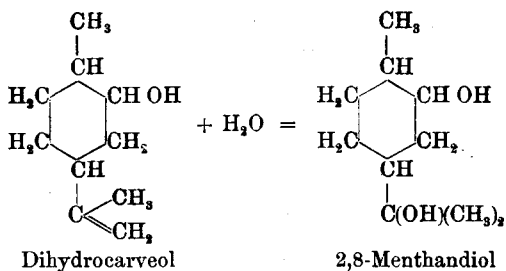
Für das Pinolhydrat nimmt man auf Grund eingehender Experimentaluntersuchungen²⁾ die Formel I an und der hydrierten Verbindung sollte man demnach die Formel II zuerkennen.



¹⁾ Allerdings ist im Auge zu behalten, daß auch ein Gemisch beider Isomere vorliegen kann.

²⁾ Diese Annalen 291, 358 (1896).

Formel II ist nun identisch mit der Verbindung, die als Hydratisierungsprodukt des Dihydrocarveols erhalten werden kann.



Letztere Verbindung ist von Rupe und Schloschoff¹⁾ durch Schütteln von Dihydrocarveol mit 35 prozentiger Schwefelsäure gewonnen. Ich habe dann gefunden, daß sie viel glatter entsteht, wenn man ganz verdünnte Säure für den Zweck verwendet.²⁾ Während nämlich bei der Verwendung der konz. Säure ein großer Teil des Produkts verharzt, erhält man die Verbindung sogleich ganz rein und in vorzüglicher Ausbeute, wenn man Dihydrocarveol eine Reihe von Tagen mit etwa 3 prozentiger Schwefelsäure schüttelt.

Das Glykol ist optisch aktiv und von Rupe und Schloschoff in der *Rechts*-Modifikation dargestellt. Ich habe außer der *Rechts*- auch die *Links*-Modifikation gewonnen. Beide schmelzen glatt bei 112—113° und siedend unzersetzt bei 265—270° (unkorr.). Baeyer und Henrich³⁾, die die Verbindung aus Dihydrocarveolhydrobromid darstellten, geben als Schmelzpt. 110,5—112° an. Eine zweite, in *Benzol schwerer lösliche*, bei 103—104° schmelzende Modifikation, wie sie Rupe und Schloschoff beobachteten, habe ich bei dem von mir eingehaltenen Darstellungsverfahren nicht aufgefunden. Nur in den letzten Mutterlaugen von der Krystallisation der Sub-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1722 (1905).

²⁾ Diese Annalen **360**, 102 (1908).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1589 (1895).

stanz aus wäßriger Lösung fanden sich kleine Mengen niedriger schmelzender Anteile, die aber vorläufig zur näheren Untersuchung nicht ausreichten. Man kann nämlich das Dioxyterpan sehr gut aus Wasser umkrystallisieren, in dem es nicht ganz leicht löslich ist. Man benutzt zur Lösung zweckmäßig auf 1 Tl. Glykol 15 Tle. kochendes Wasser. Nimmt man weniger Lösungsmittel, so entsteht beim Erwärmen ein Öl, das sich nicht klar löst. Die Drehungsintensität ist für die d-Modifikation von Rupe und Schloschoff bestimmt und zwar $[\alpha]_D = +20,55^\circ$ gefunden.

Eine Bestimmung des Wertes für die l-Modifikation ergab folgendes:

$S = 0,9694$, L (Alkohol) $= 8,9144$, $d = 0,813$, $p = 9,81$ Proz.

$t = 18^\circ$, $l = 1$ dm, $\alpha = -1^\circ 41'$, $[\alpha]_D = -21,07^\circ$.

Die Übereinstimmung ist also eine gute. Nun wurden gleiche Mengen der d- und l-Modifikation des Dioxyterpans in alkoholischer Lösung vermischt und krystallisieren gelassen, in der Erwartung, es würde auf diese Weise das bei $139\text{--}140^\circ$ schmelzende Produkt erhalten werden, das durch Reduktion von i-Pinolhydrat entsteht. Das Resultat entsprach aber *nicht* dieser Erwartung. Das bei Vermischung gleicher Moleküle der d- und l-Verbindung erhaltene Produkt schmolz bei etwa $108\text{--}109^\circ$ und war erheblich löslicher in Wasser als die inaktive Verbindung aus Pinolhydrat. Damit ist die oben gegebene Formel für Pinolhydrat noch keineswegs als unzulässig erwiesen, denn die Verbindung enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und kann daher in mehreren inaktiven Modifikationen existenzfähig sein. Immerhin bedarf der Gegenstand einer weiteren Untersuchung, die u. a. auch auf die Reduktionsprodukte des aktiven Pinolhydrats (Sobrerols) erstreckt werden soll.

Vorläufig sei noch erwähnt, daß an *Pinol* selbst sich gleichfalls leicht Wasserstoff addieren läßt. Das so entstehende Dihydropinol ist aber noch nicht näher untersucht worden.

II. Versuche in der Carvonreihe.

1. Reduktion von Carvon zu aktivem Tetrahydrocarvon.

Es wurde eingangs schon daran erinnert, daß Carvon durch nascierenden Wasserstoff nur bis zu Dihydrocarvon reduziert werden kann. Isomerisiert man Dihydrocarvon zu Carvenon, so läßt sich dieses allerdings zu Tetrahydrocarvon weiter reduzieren. Da Carvenon inaktiv ist, so bekommt man auf diesem Wege aber auch nur *inaktives* Tetrahydrocarvon, bzw. Tetrahydrocarveol, das dann erst wieder zu dem Keton oxydiert werden muß. *Aktives* Tetrahydrocarvon war bis dahin nur auf recht mühsamem Wege zu erhalten, nämlich vom aktiven Carvotanacetone (bzw. aktiven Phellandrene) aus.¹⁾ Die Verbindung ist daher auch noch recht wenig untersucht. Jetzt ist sie sehr zugänglich geworden, denn bei Gegenwart von kolloidalem Palladium nimmt Carvon mit Leichtigkeit 4 Wasserstoffatome auf.

Zur Verwendung kam zunächst käufliches *d*-Carvon. Das Präparat wurde zur Befreiung von etwa vorhandenem Carvacrol mit Natronlauge durchgeschüttelt, das von der alkalischen Flüssigkeit abgehobene Öl mit Wasserdampf destilliert und das übergegangene Produkt direkt in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium mit reinem Wasserstoff durchgeschüttelt. Die Absorption erfolgt sehr lebhaft und vollständig. Nach Beendigung der Operation treibt man das Reduktionsprodukt mit Wasserdampf ab, schüttelt es, sofern noch ungesättigte Bestandteile darin enthalten sind, mit Permanganatlösungen bis zum Bestehenbleiben der Farbe, trocknet es mit Pottasche und destilliert.

Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat zeigte folgende Eigenschaften²⁾:

Siedep. 220—220,5°, $d_{20} = 0,9045$, $n_D = 1,4553$ bei 20°.

¹⁾ Diese Annalen 287, 377 (1895); 336, 30, 38 (1904).

²⁾ Man vgl. diese Annalen 277, 135 (1893).

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
M	46,22	46,22
$\alpha_D = -22^\circ 31'$, $l = 1$ dm, $[\alpha]_D = -24,88$.		

Die Untersuchung in alkoholischer Lösung ergab etwas höhere Werte:

$$S = 1,5538, \quad L \text{ (Methylalkohol)} = 11,355^\circ, \quad p = 11,76 \text{ Proz.}$$

$$d = 0,806, \quad t = 19^\circ, \quad l = 1 \text{ dm}, \quad \alpha = -2^\circ 39', \quad [\alpha]_D = -27,95^\circ.$$

Rechts-Carvon liefert also bei direkter Wasserstoffaufnahme *Links*-Tetrahydrocarvon.

Als ein Teil des absolut konstant siedenden Tetrahydrocarvons in das *Oxim* verwandelt wurde, zeigte es sich, daß ein nicht ganz einheitliches Produkt entstand. Beim Umkrystallisieren des Rohoxims aus Alkohol scheiden sich als schwerlöslichste Anteile zunächst *Nadeln* aus, die um 90° schmelzen, später die für aktives Tetrahydrocarvoxim charakteristischen Prismen¹⁾ vom Schmelzpt. $97\text{--}99^\circ$.

Man konnte also glauben, es mit stereoisomeren Oximen, oder mit einem Gemisch isomerer Ketone zu tun zu haben.

Um die Verhältnisse zu klären, wurde daher die Gesamtmenge des vorhandenen Tetrahydrocarvons zunächst in das Semicarbazon verwandelt. Dabei ergab sich, daß in dem direkten Reduktionsprodukt eine sehr geringe Menge nicht an Semicarbazon gehende Anteile enthalten waren, die sich am Geruch als *Tetrahydrocarveol* zu erkennen gaben. Die Menge war aber so gering, daß sie praktisch ohne Bedeutung ist. Das erhaltene Semicarbazon wurde nunmehr einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen. Die schwerlöslichsten Anteile scheiden sich in gut ausgebildeten Nadeln aus, die zunächst zwischen $186\text{--}189^\circ$ schmelzen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt aber auf 193° gebracht werden. Die in nicht ganz geringer Menge vorhandenen leichter löslichen An-

¹⁾ Diese Annalen 287, 377 (1895).

teile des Semicarbazons krystallisieren schlecht und schmelzen niedriger, waren aber auf keinen scharfen Schmelzpunkt zu bringen.

Nun wurde aus den beiden Semicarbazonanteilen gesondert das Keton regeneriert.

Aus dem bei 193° schmelzenden Semicarbazon wurde ein Präparat von folgenden Eigenschaften erhalten: Siedep. 221° , $d_{20} = 0,9025$, $n_D = 1,4544$, $\alpha_D = -20^{\circ} 20'$.

Bei der Umsetzung mit Hydroxylamin gab dieser Ketonanteil ein schnell und vollständig erstarrendes *Oxim*, das nach mehrfachem Umkrystallisieren schön ausgebildete klare Prismen vom Schmelzpt. $99-100^{\circ}$ darstellte. Das Oxim ist aktiv im Sinne des zugrundeliegenden Ketons.

$S = 0,1517$, L (Äthylalkohol) $= 6,3949$, $p = 2,32$ Proz.

$d = 0,797$, $t = 18^{\circ}$, $l = 1$ dm, $\alpha = -0^{\circ} 39',5$. $[\alpha]_D = -35,7^{\circ}$.

In dem bei 193° schmelzenden *Semicarbazon* und dem bei $99-100^{\circ}$ schmelzenden *Oxim* hat man es offenbar mit ganz einheitlichen Abkömmlingen des aktiven Tetrahydrocarvons zu tun.

Das aus den *niedrig* und nicht glatt schmelzenden Semicarbazonanteilen regenerierte Keton zeigte gegen das Ausgangsmaterial kaum veränderte Eigenschaften: Siedep. $220-221^{\circ}$, $d_{20} = 0,9040$, $n_D = 1,4551$ bei 20° , $\alpha_D = -23^{\circ} 45'$.

Beim *Oximieren* dieses Präparats traten aber deutliche Differenzen in die Erscheinung. Das gewonnene Oxim enthielt etwas schmierige Anteile und beim Umkrystallisieren kamen die beim Oxim des Rohprodukts schon beobachteten zwei Krystallarten deutlich zum Vorschein. Bei genügend häufigem Umkrystallisieren wurde das schwerlösliche Oxim in feinen bei 105° schmelzenden Nadeln erhalten, die *optisch inaktiv* waren und mit dem gleich schmelzenden i-Tetrahydrocarvoxim gemischt keine Schmelzpunktsdepression lieferten. Aus den leichter löslichen Oximanteilen schieden sich wieder Prismen aus,

die anfangs bei 97—99°, nach genügend häufigem Umkrystallisieren aber auch bei 99—100° schmolzen.

Somit war klargestellt, daß das als Ausgangsmaterial verwendete natürliche Rechts-Carvon etwas *inaktives Carvon* enthalten haben mußte.

Man hat namentlich zu beachten, daß *inaktives* und *aktives* Tetrahydrocarvoxim sich im Schmelzpunkt merklich beeinflussen und daß die Oxime nicht ganz leicht zu trennen sind. Wenn man nicht mit größeren Substanzmengen arbeitet, wird man beim Versuch der Identifizierung durch den Schmelzpunkt daher leicht Irrtümern ausgesetzt sein.

Ob das natürliche d-Carvon, außer i-Carvon, vielleicht nicht auch noch eine andere Substanz in sehr kleiner Menge enthält, auf deren Gegenwart das Entstehen der nicht krystallisierenden Oximanteile zurückzuführen ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

2. Reduktion von Eucarvon zu Tetrahydroeucarvon.

Ebenso wie Carvon nimmt auch Eucarvon freien Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium leicht auf, und man kann direkt bis zum *Tetrahydroeucarvon* gelangen, das bisher nur durch langwierige Operationen und in sehr mangelhafter Ausbeute zu erhalten war.¹⁾ Nunmehr ist das interessante Keton für weitere Untersuchungen, die sehr erwünscht sind, zugänglich geworden.

Das in bekannter Weise aus Carvon dargestellte Eucarvon wurde durch frische Destillation im Vakuum gereinigt, zur Entfernung von Carvacrol mit Natronlauge durchgeschüttelt und das abgehobene Öl direkt reduziert.

Das gewonnene, durch Schütteln mit Permanganat von ungesättigten Anteilen ganz befreite Präparat hatte folgende Eigenschaften:

Siedep. 208—209°, $d_{18} = 0,9095$, $n_D = 1,4568$ bei 18°.

Da es bisher keine Methode gibt, um freies Eucarvon von zuverlässig einheitlicher Beschaffenheit darzustellen,

¹⁾ Diese Annalen 339, 107 (1905).

wurde das Tetrahydroeucarvon einer Reinigung durch das Semicarbazon unterworfen. Wie früher schon gefunden wurde¹⁾, existiert das Semicarbazon des Tetrahydroeucarvons in zwei Modifikationen, einer hoch und einer niedrig schmelzenden. Nur die erstere ist leicht von einheitlichem Schmelzpunkt zu erhalten. Sie ist in Methylalkohol relativ leicht löslich und krystallisiert daraus in Blättern, die bei nicht zu langsamem Erhitzen bei 201° schmelzen.²⁾

Das aus dem hochschmelzenden Semicarbazon regenerierte Keton zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 208—209°, $d_{20} = 0,9065$, $n_D = 1,4554$ bei 20°.

Ber. für $C_{10}H_{18}O$

Gef.

M

46,21

46,13

Wurde das aus dem reinen hochschmelzenden Semicarbazon regenerierte Tetrahydroeucarvon wieder in das Semicarbazon verwandelt, so traten abermals zwei Modifikationen auf, nämlich die bei 201° schmelzende und eine sehr schlecht umzukrystallisierende und auf keinen bestimmten Schmelzpunkt zu bringende, löslichere.

Eine nähere Untersuchung des Tetrahydroeucarvons soll baldmöglichst in Angriff genommen werden.

3. Reduktion des Dicarvelons $C_{20}H_{30}O_2$ zu Tetrahydrodicarvelon $C_{20}H_{34}O_2$.

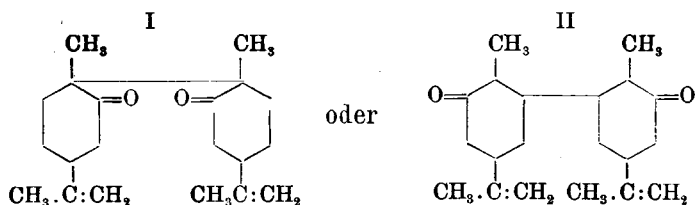
Wenn man Carvon in alkalischer Lösung mit Zink reduziert, so entsteht neben Dihydrocarvon und Dihydrocarveol in reichlicher Menge ein Diketon, $C_{20}H_{30}O_2$, das ich α -Dicarvelon benannte.³⁾ Die aktive Verbindung schmilzt bei 148—149° und läßt sich zu zwei anderen Verbindungen isomerisieren, die von der ersteren als β - und γ -Dicarvelon unterschieden wurden.

¹⁾ Diese Annalen 339, 108 (1905).

²⁾ Der Schmelzpunkt ist früher mit 191—192° zu niedrig gefunden.

³⁾ Diese Annalen 279, 380 (1899); 305, 223 ff. (1899).

Für α -Dicarvelon kommen die beiden Formeln:



in Betracht. Bei der vollkommenen Reduktion müssen die beiden ungesättigten Gruppen $\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{CH}_2$ sich in Isopropyl verwandeln, und man kommt, je nachdem Formel I oder II zutreffend ist, zu einem *gesättigten* 1,4- oder 1,6-Diketon.

Die Reduktion des bei 148—149° schmelzenden α -Dicarvelons ließ sich nun mit außerordentlicher Leichtigkeit durchführen, sobald man das richtige Lösungsmittel für den in Alkohol schwer löslichen Körper gefunden hatte. Als solches erwies sich reines Aceton, das mit soviel Wasser versetzt wird, daß das Dicarvelon beim Schütteln mit der kolloidalen Palladiumlösung noch in Lösung bleibt. Nachdem die sehr schnell verlaufende Wasserstoffaufnahme beendet ist, wird das Aceton abdestilliert, und das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das gegen Permanganat ganz beständige Produkt in langen, platten Krystallen vom Schmelzpunkt 129—130°.

0,1592 g gaben 0,4577 CO_2 und 0,1553 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Gef.
C	78,36	78,41
H	11,18	10,91

4. Reduktion von Carvenolid $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ zu Dihydrocarvenolid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Wenn man Carvontribromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OBr}_3$, unter bestimmten Bedingungen mit Ammoniak behandelt, so entsteht ein gut krystallisierendes ungesättigtes Lacton, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, das ich s. Z. als *Carvenolid* bezeichnet habe¹⁾,

¹⁾ Diese Annalen 286, 126 (1895); 305, 249 (1899).

über dessen Konstitution aber noch nichts bekannt ist. Es war noch nicht einmal sicher gestellt, ob dem Carvenolid eine zweifach ungesättigte acyclische oder eine einfach ungesättigte cyclische Säure zugrunde liegt.¹⁾ Das hat sich jetzt nun sehr leicht entscheiden lassen.

Die Versuche wurden vorläufig mit dem inaktiven, bei 71—72° schmelzenden Carvenolid durchgeführt. Die Verbindung nimmt in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium so außerordentlich begierig Wasserstoff auf, daß man die Zufuhr mäßigen muß, damit der Wasserstoff die Waschgefäße nicht zu schnell passiert. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch wurde festgestellt, daß 1 Mol. Carvenolid nur 1 Mol. Wasserstoff aufnimmt, um zu einer völlig gesättigten Verbindung zu werden. Das ungesättigte Lacton enthält also nur *eine* Äthylenbindung und es liegt ihm demgemäß eine *cyclische* Säure zugrunde. Das völlig gesättigte Reduktionsprodukt ist mit Wasserdampf viel leichter flüchtig als Carvenolid, es ist schwerer als Wasser und bleibt beim Überdestillieren mit Wasserdampf zunächst ölig und teilweise in dem mit übergegangenen verdünnten Methylalkohol gelöst. Beim Abkühlen erstarrt es aber leicht zu fettig anzufühlenden, bei 36° bis 38° schmelzenden Blättchen.

Unter gewöhnlichem Druck siedet die Verbindung bei 260—261° (unkorr.) und erstarrt beim Abkühlen leicht zu schönen Krystallen.

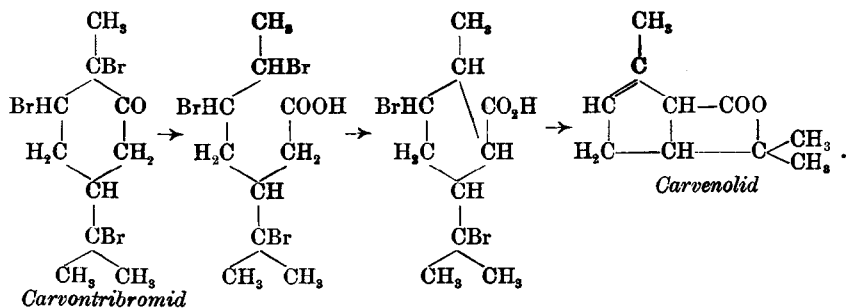
0,2155 g gaben 0,5639 CO₂ und 0,1877 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Gef.
C	71,37	71,36
H	9,59	9,74

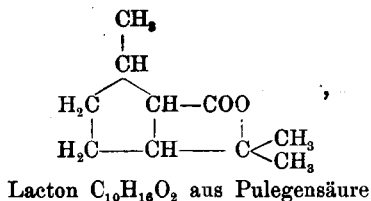
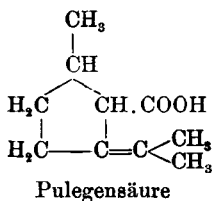
Auf Grund der seit Entdeckung des Carvenolids gesammelten Erfahrungen wird man in erster Linie die Möglichkeit in das Auge zu fassen haben, daß das Carvenolid nichts anderes vorstellt, als ein ungesättigtes *Pulegensäurelacton*, dessen Bildung aus dem Carvontri-

¹⁾ Diese Annalen 305, 259 (1899).

bromid sich auf Grund der Reaktionsfolge abspielen könnte:



Bei dieser Darstellung ist zunächst unberücksichtigt geblieben, daß der Reaktionsverlauf tatsächlich durch die Bildung von komplizierteren basischen Zwischenprodukten hindurchgeht, was aber für das Endresultat ohne Belang ist. Wenn nun die folgenden Formeln Pulegensäure und Pulegensäurelacton (richtiger Dihydroxypulegensäurelacton) repräsentieren:



so ist es klar, daß das Dihydrocarvenolid mit dem Lacton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ aus Pulegensäure identisch sein müßte. Nun schmilzt das Lacton aus Carvenolid etwas höher als das aus Pulegensäure dargestellte. Es ist aber in Rücksicht zu ziehen, daß die Pulegensäure aktiv ist, man es in obiger Verbindung also mit einer Racemform zu tun haben könnte. An der Aufklärung dieser Verhältnisse wird noch gearbeitet.

III. Reduktion von Pulegenolid und von Pulegensäureamid.

(Mitarbeitet von *Erwin Meyer*.)

Bei der Einwirkung von Natriumhypobromit auf Pulegensäure habe ich früher¹⁾ ein gebromtes Lacton erhalten, das sich bei der Umsetzung mit Natriummethylat in ein schön krystallisierendes, bei 44—45° schmelzendes Lacton, das *Pulegenolid*, $C_{10}H_{14}O_2$, verwandelt. Wegen der Schwierigkeit, mit der die Verbindung (im Gegensatz zum *isomeren Carvenolid*) Halogen aufnimmt, ist das Pulegenolid bei seiner Entdeckung als gesättigtes Lacton angesprochen worden. Da in Rücksicht auf die Entstehungsweise der Verbindung es aber immerhin recht zweifelhaft war, ob jene Auffassung gerechtfertigt sei, so ist jetzt ein Reduktionsversuch mit Pulegenolid vorgenommen, durch den der unzweideutige Beweis dafür erbracht worden ist, daß das Pulegenolid tatsächlich ein *ungesättigtes* Lacton vorstellt.

Pulegenolid läßt sich in methylalkoholischer Lösung durch Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium leicht vollständig zu einer um zwei Wasserstoffatome reicheren Verbindung reduzieren, die sich dadurch vom Pulegenolid unterscheidet, daß sie mit Wasserdämpfen ganz erheblich leichter flüchtig ist und auf diese Weise sehr bequem gewonnen und von etwa nicht reduziertem Pulegenolid getrennt werden kann.

Dihydropulegenolid, $C_{10}H_{16}O_2$, siedet ohne Zersetzung bei 260—261°. Die Dämpfe der Substanz haben einen starken, an Menthon erinnernden Geruch. Die Verbindung läßt sich aus verdünntem Methylalkohol in langen spießigen Nadeln krystallisiert erhalten, die bei 49—50° schmelzen.

I. 0,1514 g gaben 0,3941 CO_2 und 0,1287 H_2O .

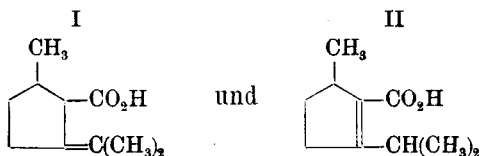
II. 0,3068 g „ 0,8000 CO_2 „ 0,2545 H_2O .

¹⁾ Diese Annalen 300, 262 (1898); 327, 130 (1903).

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_2$	Gef.	
		I	II
C	71,37	70,99	71,12
H	9,59	9,51	9,28

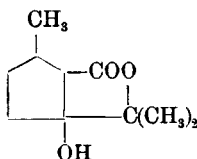
Neben dem bei 49—50° schmelzenden Dihydropulegenolid entstand bei der Reduktion von Pulegenolid auch stets eine in Wasser löslichere, niedriger schmelzende Verbindung. Man kann sie den wäßrigen Destillaten mit Äther entziehen. Diese Verbindung schmilzt schon bei Handwärme. Wegen der großen Löslichkeit der beiden Substanzen in organischen Solvenzien ist es aber schwer, durch Krystallisation die niedriger schmelzende Verbindung ganz rein herzustellen. Es konnte daher bis jetzt nicht entschieden werden, ob sie etwa mit Dihydrocarvenolid oder mit dem Lacton aus Pulegensäure identisch ist.

Nach allen Erfahrungen, die man über entsprechende ungesättigte Säuren neuerdings gesammelt hat¹⁾, wird man die rohe *Pulegensäure* als ein Gemisch von Isomeren, namentlich der beiden Formen:



betrachten dürfen.

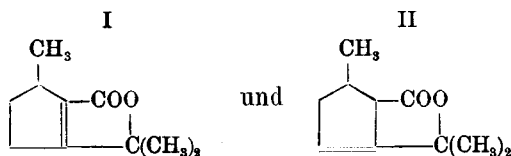
Die Säure I, die den Hauptbestandteil der Pulegensäure ausmacht, gibt bei der Oxydation mit Permanganat ein bei 129—130° schmelzendes Oxlacton²⁾ (die Muttersubstanz des Pulenons), dessen Konstitution als



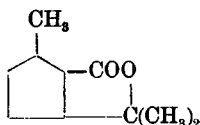
¹⁾ Diese Annalen 365, 256 ff (1909).

²⁾ Diese Annalen 329, 83 (1903).

wohl für sichergestellt betrachtet werden darf. Da nun Pulegenolid auch aus diesem Oxylacton erhalten werden kann, indem man OH durch Chlor ersetzt und dann ClH abspaltet, so kommen für *Pulegenolid* in erster Linie die beiden Formeln

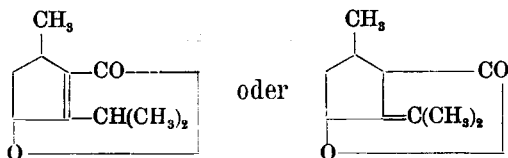


in Betracht. Beide sollten bei der Reduktion dieselbe Verbindung



liefern, die identisch sein müßte mit dem aus Pulegensäure erhältlichen Lacton. (Schmelzp. 32°) (s. oben).

Das trifft nun für die bei $49\text{--}50^{\circ}$ schmelzende Substanz keineswegs zu. Man wird indes zu beachten haben, daß bei der Entstehung des Pulegenolids eine Bindungsverschiebung eintreten könnte und daß man es im Pulegenolid vielleicht mit einem Lacton



zu tun haben könnte. Durch Reduktion müßte aus derartigen Verbindungen ein mit dem Lacton der Pulegensäure isomeres Lacton entstehen.

Derartige Gesichtspunkte werden bei der weiteren Untersuchung zu berücksichtigen sein, die sich zunächst auch auf die Reduktionsprodukte erstrecken soll, die man bei der Wasserstoffzufuhr zu Pulegensäure und *Pulegensäureamid* erhält. Letztere Verbindung liefert bei der Reduktion eine bei $149\text{--}150^{\circ}$ schmelzende Substanz.

IV. Versuche in der Fenchonreihe.

Vor kurzem¹⁾ ist schon einiges über die Reduktion der α - und β -Fencholensäure und deren Amide mitgeteilt, was jetzt durch folgendes ergänzt werden kann.

Reduktion von α -Fenchonitril, $C_{10}H_{15}N$, zu Dihydro- α -fenchonitril, $C_{10}H_{17}N$.

Roh-Fenchonitril, das durch Wasserabspaltung aus Fenchonoxim (aus α -Fenchon) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt war, wurde durch wiederholtes mehrstündiges Erwärmen mit alkoholischem Kali von β -Fenchonitril befreit, und zwar wurde der Prozeß so oft wiederholt, bis das als Reaktionsprodukt immer entstehende α -Fencholensäureamid bei der Ausscheidung den richtigen Schmelzp. (113—114°) aufwies. Das bei den ersten Operationen resultierende Amid schmilzt nämlich, wegen seines geringen Gehalts an β -Fencholensäureamid, etwas niedriger.

Das auf die angegebene Weise von β -Nitril befreite α -Nitril kann man direkt zur Reduktion bringen. Man darf es aber nicht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck weiter zu reinigen versuchen. Obgleich die Verbindung dabei ganz unzersetzt überzugehen scheint, entstehen doch in minimaler Menge Zersetzungsprodukte (wahrscheinlich u. a. etwas CNH), die den Katalysator lahm legen. Von der Blausäure ist diese Wirkung ja bekannt. Das destillierte Nitril wird jedoch der Reduktion wieder zugänglich, wenn man es kräftig mit Alkali durchschüttelt.

Die Wasserstoffaufnahme des α -Fenchonitrils bei Anwesenheit von kolloidalem Palladium erfolgt in methanol-alkoholischer Lösung zwar nicht sehr schnell, aber schließlich so vollständig, daß nur sehr wenig Permanganat zur Fortnahme ungesättigter Anteile erforderlich ist, wenn man nach Stillstand der Wasserstoffabsorption erst

¹⁾ Diese Annalen 379, 212 (1911).

den Methylalkohol und dann das Nitril mit Wasserdampf übergetrieben hat.

Das auf diese Art gewonnene, in üblicher Weise gereinigte und getrocknete *Dihydrofenchonitril* zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. $214-215^{\circ}$, $d_{20} = 0,8730$, $n_D = 1,4434$ bei 20° .

	Ber. für $C_{10}H_{17}N$	Gef.
M	45,93	45,89

Die Verbindung ist *linksdrehend*, und zwar zeigte das untersuchte Präparat im 1-dcm-Rohr $\alpha_D = -5^{\circ}$.

Wie in so vielen anderen beobachteten Fällen findet also bei der Wasserstoffaufnahme eine Umkehr der Drehungsrichtung statt, denn α -Fenchonitril aus d-Fenchon ist *rechtsdrehend*.

0,2393 g gaben 0,6736 CO_2 und 0,2393 H_2O .

	Ber. für $C_{10}H_{17}N$	Gef.
C	79,40	79,46
H	11,33	11,58

Darstellung von Dihydro- α -fenchonitril aus Dihydro- α -fencholensäureamid.

Es wurde bei dieser Darstellungsweise von ganz reinem, bei $113-114^{\circ}$ schmelzenden Fencholensäureamid ausgegangen, das man am besten gewinnt, wenn man das Amid zunächst im Vakuum destilliert und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das frisch bereitete Amid wurde dann in Portionen bis zu je 20 g in methylalkoholischer Lösung reduziert. Wenn man nach beendeter Wasserstoffaufnahme den Methylalkohol mit Wasserdampf abbläst, so erstarrt nach dem Erkalten der Kolbenrückstand von ausgeschiedenem hydrierten Amid, das von der Palladiumlösung abfiltriert und durch Krystallisation oder Destillation im Vakuum von anhaftenden Spuren von Palladium befreit werden kann. Das reine Präparat ist schneeweiß, schmilzt bei 133 bis 134° (bei schnellem Erhitzen $134-135^{\circ}$), und ist, namentlich in Äther, erheblich schwerer löslich als das ungesättigte Amid.

0,1536 g gaben 0,3998 CO₂ und 0,1567 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₉ ON	Gef.
C	70,94	70,99
H	11,32	11,41

Das gesättigte Amid ist schwach *rechtsdrehend*.

S = 1,005, L (Methylalkohol) = 7,0984, t = 21°, d = 0,8145,
p = 11,40 Proz., l = 1 cm, α_D = + 0°30', [α]_D = + 4,95.

20 g des ganz reinen Dihydrofencholensäureamids wurden mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentoxyd gemischt der Destillation unterworfen, das übergegangene Produkt durch Schütteln mit Natronlauge und etwas Permanganat von Verunreinigungen befreit, mit Wasserdampf destilliert, über Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Man erhält zunächst einen kleinen, etwas niedriger siedenden Vorlauf (wohl wesentlich Kohlenwasserstoff), dann destilliert das Nitril nach mehrmaliger Destillation konstant bei 214—215°. An sonstigen Konstanten wies es auf:

d₂₀ = 0,8710, n_D = 1,4426, α_D = - 8°24'.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₇ N	Gef.
M	45,93	45,93

Abgesehen von der etwas stärkeren Drehung stimmt das Präparat in seinen Eigenschaften also ganz mit dem durch direkte Reduktion von α-Fenchonitril erhaltenen überein. Das gesättigte Nitril ist durch alkoholisches Kali ganz außerordentlich schwer verseifbar und liefert dabei in der Hauptsache das bei 133—134° schmelzende Dihydro-α-fencholensäureamid neben nur wenig Säure.

Als Dihydrofenchonitril ist nun schon von Mahla¹⁾ ein Präparat beschrieben worden, das aus Fenchonimin beim Erwärmen mit Luft erhalten wurde. Als Eigenschaften dieses Präparats gibt Mahla an:

Siedep. 98—104° (bzw. —110°) unter 23 mm, d_{16,5} = 0,8950,
n_D = 1,4474, M = 45,15 (während sich, nach Mahlas Annahme, berechnen soll 45,09). α_D = + 25°.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3779 (1901).

Dieses Präparat, wenn es auch ein Dihydrofenchonitril enthalten hat, darf aber als auch nicht annähernd rein betrachtet werden. Sowohl die Dichte als auch der Brechungsexponent sind für ein gesättigtes Dihydrofenchonitril ganz bedeutend zu hoch gefunden.

Wenn nach Mahlas Annahme trotzdem die Molekularrefraktion seines Präparats mit der für $C_{10}H_{17}N$ berechneten übereinstimmen soll, so beruht das auf einem rechnerischen Versehen, denn für $C_{10}H_{17}N$ berechnet sich (mit der Atomrefraktion für $N = 3,056$) $M = 45,93$ und nicht, wie Mahla angibt, 45,09.

Daß das Amid, das man aus dem nach Mahlas Angaben bereiteten Nitril gewinnen kann, auch kein einheitlicher Körper ist, wurde neulich (a. a. O.) schon hervorgehoben.

Reduktion von β -Fencholensäureamid.

Die neulich schon kurz erwähnten Versuche¹⁾ sind jetzt in etwas größerem Maßstabe durchgeführt worden, und zwar wurde das nötige β -Fencholensäureamid aus dem Ammoniaksalz ganz reiner krystallisierter β -Fencholensäure durch Erhitzen auf 180° gewonnen. Das Amid wurde dann noch durch Destillation im Vakuum und durch Krystallisation gereinigt und sofort in methylalkoholischer Lösung reduziert. Die Reduktion des β -Fencholensäureamids verläuft merklich träger als die des α -Amids unter denselben Bedingungen, schließlich aber auch vollständig. Das gesättigte Amid kann in diesem Fall übrigens von ungesättigtem Amid durch Krystallisation aus Äther oder aus Alkohol leicht befreit werden, da die ungesättigte Verbindung in jenen Solvenzien viel löslicher ist. Das reine reduzierte Amid schmolz bei 94° und erwies sich als völlig identisch mit *Fencholsäureamid*, wie es aus Fenchon mit Natriumamid nach Semmler so leicht gewonnen werden kann. Um diese Identität aber noch auf einem anderen Wege zu

¹⁾ Diese Annalen 379, 213 (1911).

erweisen, wurde das durch Reduktion aus β -Fencholensäureamid erhaltene Präparat einige Stunden mit dem doppelten Volum konz. Salzsäure auf 150° im Einschlußrohr erwärmt. Das Amid wird dabei unter Salmiakabscheidung zerlegt. Die entstandene Säure wurde ausgeäthert, aus der ätherischen Lösung durch Ammoniakgas das schön krystallinische Ammoniaksalz gefällt und dieses wieder mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die so gewonnene Säure blieb nach dem Trocknen flüssig, erstarrte aber beim Abkühlen auf 0° nach Einbringen eines Kryställchens reiner Fencholsäure.

Die Identität der *Dihydro- β -fencholensäure* mit der, bei der Spaltung von Fenchon mit Kali so leicht entstehenden, *Fencholsäure* ist damit über allen Zweifel festgestellt.

Es ist nun von Interesse, das *Dihydro- β -fenchonitril* mit der α -Verbindung zu vergleichen. Jenes Nitril ist als *Fencholsäurenitril* neulich¹⁾ schon beschrieben worden. Die derzeit gefundene Molekularrefraktion für das Nitril stimmte aber nicht so scharf mit der berechneten überein, wie es für das erst beschriebene α -Nitril zutrifft. Die Ursache dafür ist leicht erkennbar, denn das Nitril wurde durch Wasserabspaltung aus dem bei 94° schmelzenden Fencholsäureamid mit P_2O_5 hergestellt und dabei entstehen immer Nebenprodukte, die nur genügend vollständig zu entfernen sind, wenn man etwas größere Mengen des Präparats wiederholt fraktioniert. Es wurde das Präparat zum Vergleich daher jetzt noch einmal dargestellt und dieses Mal die Dichte ein wenig höher gefunden, was aber natürlich den Wert für die Molekularrefraktion beeinflußt. Bestimmt wurde für das möglichst gut gereinigte *Dihydro- β -fencholensäurenitril* (aus dem bei 94° schmelzenden Amid):

Siedep. $217-218^{\circ}$, $d_{20} = 0,8680$, $n_D = 1,4426$ bei 20° .

Ber. für $C_{10}H_{17}N$ Gef.

M 45,93 46,07

Es ergibt sich also, daß der Siedepunkt des β -Dihydro-

¹⁾ Diese Annalen 379, 198 (1911.)

nitrils um 3° höher liegt als der des α -Dihydronitrils. Die entsprechende Differenz findet sich auch bei den *ungesättigten* Nitrilen. Sie wird also durch die Stellung der *Cy*angruppe im Molekül bedingt.

Bei den zuletzt beschriebenen Versuchen hat mich Herr Demiter Rantscheff aufs beste unterstützt.

α -Dihydrofencholensäure, $C_{10}H_{18}O_2$.

(Mitbearbeitet von *Friedrich Pohle*.)

Je 5 g des bei 134° schmelzenden Dihydro- α -fencholensäureamids wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure einige Stunden auf 150° im Bombenrohr erhitzt. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Spaltung recht glatt. Die entstandene Säure wird mit Äther aufgenommen, aus der ätherischen Lösung durch Einleiten von Ammoniak das krystallinische Ammoniaksalz gefällt, mit Wasser aufgenommen, die wäßrige Schicht von der ätherischen (die eventuell nicht zersetztes Amid enthält) getrennt und die Säure aus dem reinen Salz dann nochmals abgeschieden, ausgeäthert, getrocknet und rektifiziert. Gefunden wurde:

Siedep. $259-260^{\circ}$, $d_{20} = 0,9740$, $n_D = 1,4583$ bei 20° .

Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$ Gef.

M	47,73	47,65
---	-------	-------

I. 0,2220 g gaben 0,5744 CO_2 und 0,2135 H_2O .

II. 0,1687 g „ 0,4361 CO_2 „ 0,1644 H_2O .

Ber. für Gef.

$C_{10}H_{18}O_2$

		I	II
C	70,53	70,56	70,50
H	10,66	10,76	10,90

Die Säure erwies sich als schwach *rechtsdrehend* und zwar wurde im 1-dm-Rohr beobachtet $\alpha_D = +2^{\circ}45'$.

Die Untersuchung der Säure wird fortgesetzt.

Im Anschluß an die oben mitgeteilten Versuche in der Fenchonreihe sei noch kurz angeführt, daß sich auch *Campholensäurenitril* (aus Campheroxim) gut hat reduzieren lassen. Über das *Dihydrocampholensäurenitril* und die

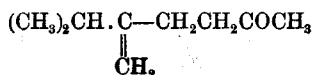
daraus gewinnbaren Verbindungen soll aber erst bei späterer Gelegenheit näher berichtet werden.

V. Versuche in der Thujonreihe.

(Mitbearbeitet von *Frederik Challenger.*)

1. Dihydrothujaketon $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

Das bei der trocknen Destillation der β -Thujaketsäure entstehende Thujaketon



nimmt mit bemerkenswerter Leichtigkeit Wasserstoff auf, wenn es ohne Anwendung eines Lösungsmittels mit einer kolloidalen Palladiumlösung unter ständiger Wasserstoffzufuhr durchgeschüttelt wird. Das durch Behandlung mit verdünnter Permanganatlösung von allen anhaftenden ungesättigten Anteilen befreite gesättigte Keton zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. $183-185^\circ$, $d_{20} = 0,8335$, $n_D = 1,4264$ bei 20° .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	Gef.
M	43,71	43,69

Das Keton riecht wie Amylacetat und ist völlig farblos, während das Thujaketon etwas gelblich gefärbt ist.

Das Keton geht leicht an Semicarbazid. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte *Semicarbazon* schmilzt bei $152-153^\circ$.

0,1398 g gaben 0,3093 CO_2 und 0,1372 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}_3$	Gef.
C	60,24	60,37
H	10,62	10,87

Aus dem reinen Semicarbazon wurde durch Erwärmen mit 30prozentiger Schwefelsäure das Keton regeneriert. Nach der Destillation mit Wasserdampf und dem Trocknen zeigte es folgende Konstanten:

Siedep. $185,5-186^\circ$, $d_{20} = 0,8340$, $n_D = 1,4254$, $M = 43,57$.

Dies Präparat wurde analysiert:

0,1387 g gaben 0,8878 CO₂ und 0,1577 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₈ O	Gef.
C	60,24	60,37
H	10,62	10,87

Dihydrothujaketol C₉H₁₈.OH.

Bei der Reduktion des gesättigten Ketons mit Natrium in alkoholischer Lösung kommt man leicht zu dem zugehörigen sekundären Alkohol, der folgende Eigenschaften hat:

Siedep. 191,5—192,5°, d₁₈ = 0,835, n_D = 1,4352.

	Ber. für C ₉ H ₁₈ OH	Gef.
M	45,05	45,02

0,1241 g gaben 0,3412 CO₂ und 0,1540 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₂₀ O	Gef.
C	74,92	75,02
H	13,98	13,78

Tertiärer Alkohol (CH₃)₂CH.CH(CH₃)CH₂CH₂C(OH)(CH₃)₂.

Dieser Alkohol wurde aus dem Dihydrothujaketone durch Behandlung mit Magnesiumjodmethyl in ätherischer Lösung in bekannter Weise dargestellt.

Der sehr angenehm rosenartig riechende Alkohol hat folgende Eigenschaften:

Siedep. 192—194°, d₁₈ = 0,833, n_D = 1,4363 bei 18°.

	Ber. für C ₁₀ H ₂₁ .OH	Gef.
M	49,65	49,63

0,1052 g gaben 0,2912 CO₂ und 0,1352 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₂₂ O	Gef.
C	75,86	75,50
H	14,01	14,26

Wenn man den eben beschriebenen Alkohol mit dem doppelten Gewicht Chlorzink im Ölbad etwa 1 Stunde auf 155° erwärmt, so wird Wasser abgespalten. Der mit Wasserdampf abgeblasene und mit Pottasche getrocknete

ungesättigte Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₀

hat folgende Eigenschaften:

Siedep. 159,5—161°, d₁₉ = 0,7575, n_D = 1,4315 bei 19°.

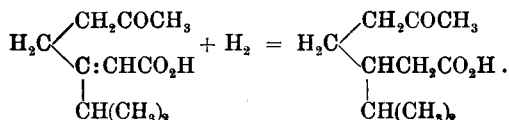
	Ber. für C ₁₀ H ₂₀	Gef.
M	47,74	47,89

0,1213 g gaben 0,3815 CO₂ und 0,1588 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₂₀	Gef.
C	85,61	85,74
H	14,38	14,51

2. Reduktion von β -Thujaketosäure zu Dihydrothujaketosäure.

Die ungesättigte, bei 78—79° schmelzende β -Thujaketosäure wurde in Form ihres Natriumsalzes der Reduktion unterworfen. Die Wasserstoffaufnahme bei Anwesenheit von Palladium erfolgt ziemlich schnell und vollständig, wenn man in nicht zu verdünnten Lösungen und mit etwas Überdruck arbeitet. Der Vorgang kann nur im Sinne der Gleichung verlaufen



Man hat es in dem Reduktionsprodukt also mit δ -Acetyl- β -isopropylvaleriansäure zu tun. Die Säure wurde bisher nur in flüssigem Zustand erhalten. Ihr *Semicarbazon* schmilzt um 140° (unscharf, wie viele derartige Verbindungen), also etwa 50° niedriger als das der ungesättigten β -Thujaketosäure.

0,1369 g gaben 0,2733 CO₂ und 0,1080 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₂₁ O ₃ N ₂	Gef.
C	54,23	54,42
H	8,60	8,76

Bei der Oxydation mit Hypobromit reagiert die gesättigte Ketosäure sehr schnell unter Bromoformabscheidung. Es entsteht dabei:

β -Isopropyladipinsäure, HO₂C·CH₂CH₂CH(C₃H₇)CH₂CO₂H.

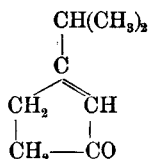
Diese Säure ist in Wasser sehr löslich und, weil ihr keine besondere Krystallisationsfähigkeit zukommt, schwer zu reinigen. Der Schmelzpunkt kann mit 80—84° daher nur mit Vorbehalt angegeben werden.

Bei der Destillation des Kalksalzes der Säure wurde Isopropyl(1)-cyklopentanon(3) erhalten. Das durch Behandlung mit verdünnter Permanganatlösung von allen ungesättigten Anteilen befreite Keton lieferte ein bei

190—191° schmelzendes *Semicarbazon* und erwies sich als identisch mit der sogleich zu besprechenden aus Tanacetophoron erhältlichen Verbindung.

3. Reduktion von Tanacetophoron zu Isopropyl(1)-cyclopentanon(3).

Semmler hat nachgewiesen¹⁾, daß bei der trocknen Destillation von α - oder β -Tanacetondicarbonsaurem Kalk ein Keton $C_8H_{12}O$ entsteht, das er Tanacetophoron genannt hat und dem er die Formel



zuerteilt. Man sieht ein, daß eine solche Verbindung durch Reduktion in Isopropylcyclopentanon übergehen muß.

Das nach Semmlers Methode dargestellte Keton geht leicht an Semicarbazid. Das entstehende *Semicarbazon* zeigt aber keinen ganz einheitlichen Charakter. Nach entsprechender Reinigung schmilzt es bei 187 bis 188°. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 212—214°, $d_{20} = 0,938$, $n_D = 1,4788$ bei 20°.

	Ber. für $C_8H_{12}O$	Gef.
M	36,61	37,47

Es fällt hier das starke Inkrement für die Molekularrefraktion auf. Semmler gibt für sein Präparat übrigens ähnliche Eigenschaften an ($d_{20} = 0,9378$, $n_D = 1,4817$, $M = 37,67$).

Das Tanacetophoron nimmt bei Gegenwart von Palladium außerordentlich leicht Wasserstoff auf. Das entstehende gesättigte Keton geht augenblicklich an Semicarbazid. Das aus heißem Alkohol umkrystallisierte *Semicarbazon* schmilzt bei 190—191°.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3350 (1892); **30**, 439 (1897).

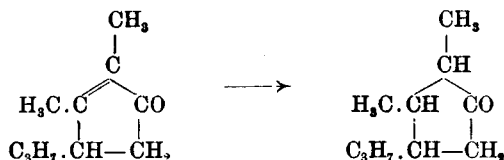
0,1088 g gaben 0,2343 CO₂ und 0,0897 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₅ ON ₃	C ₉ H ₁₇ ON ₃	Gef.
C	59,62	58,96	58,73
H	8,35	9,36	9,22

Man hat es also mit der gesättigten Verbindung zu tun. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton erinnert im Geruch sehr an reines Cyclopentanon und ist gegen Permanganat in der Kälte beständig. Das *Isopropyl(1)-cyclopentanon(3)* soll zwecks näherer Untersuchung demnächst in größeren Mengen bereitet werden.

4. Reduktion von Isothujon zu Thujamenthon.

Die Reduktion von Isothujon zu Thujamenthon



verlief bei Gegenwart von kolloidalem Palladium ziemlich langsam und unvollständig, wenn kein Verdünnungsmittel angewandt wurde. In methylalkoholischer Lösung absorbierte das Keton den Wasserstoff anfangs schnell, dann wurde die Reaktion aber auch bald träger.

Das durch Schütteln mit Permanganat von ungesättigten Anteilen befreite Reduktionsprodukt zeigt, ohne weiterer Reinigung unterworfen zu sein, folgende Eigenschaften:

Siedep. 215—218°, $d_{16} = 0,905$, $n_D = 1,4511$.

Dagegen zeigte das angewandte Isothujon:

Siedep. 231—232°, $d_{16} = 0,927$, $n_D = 1,4822$.

Das aus dem gesättigten Keton bereitete Oxim hatte nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt des *Thujamenthonoxims*, nämlich 95°.

Schließlich mag noch besonders hervorgehoben werden, daß die beiden gesättigten Verbindungen der Thujonreihe, in denen ein Trimethylenring enthalten ist,

nämlich das *Thujon* und die α -*Thujaketosäure* bei Gegenwart von kolloidalem Palladium keinen Wasserstoff addierten.

VI. Reduktion von Methylheptenon zu Methylheptanon,



(*Isoamylaceton*.)

Die Reduktion verläuft bei Gegenwart von kolloidalem Palladium außerordentlich schnell und energisch, auch ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels. Das entstehende, ähnlich wie die ungesättigte Verbindung riechende Keton zeigt folgende Eigenschaften:

Siedepunkt sehr konstant bei $164 - 165^\circ$, $d_{19} = 0,8165$, $n_D = 1,4144$ bei 19° .

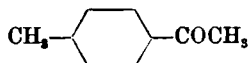
	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	Gef.
M	39,11	39,21

Das gesättigte Keton unterscheidet sich von dem zugehörigen ungesättigten durch seine *geringe Neigung zur intramolekularen Kondensation*. Während das Methylheptenon beim Erwärmen mit Chlorzink so leicht in m-Xylol und hydriertes m-Xylol sich überführen läßt, zeigt unter denselben Bedingungen das Methylheptanon keine Umwandlungsfähigkeit in Tetrahydroxylol.

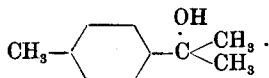
Das *Semicarbazon* des gesättigten Ketons löst sich leicht in Methylalkohol, aus dem es in glänzenden Blättchen krystallisiert, und schmilzt bei $157 - 158^\circ$. (*Semicarbazon* des Methylheptenons Schmelzp. $136 - 138^\circ$.) Das *Isoamylaceton* ist übrigens schon aus *Isoamylacetessigester* von H. A. Anden, W. H. Perkin jun. und J. L. Rose¹⁾ synthetisch erhalten, aber nicht näher untersucht worden. Der Siedepunkt des auf diesem Wege dargestellten Präparats wird zu $162 - 163^\circ$ angegeben.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 75, 909 (1899).

VII. Darstellung von Hexahydro-*p*-acetyltoluol

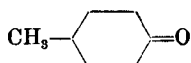


und dessen Abwandlung zu *p*-Menthanol(8):

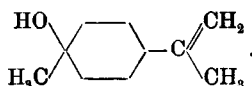


(Mitbearbeitet von Friedrich Ritter.)

Das vollkommen *hydrierte p*-Acetyltoluol ist aus zwei ganz verschiedenen Ausgangsmaterialien dargestellt worden, nämlich I aus dem *p*-Methylcyclohexanon

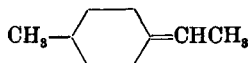


und II aus dem β -Terpineol



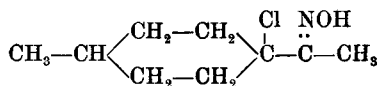
I. Gewinnung von Hexahydro-*p*-acetyltoluol aus *p*-Methylcyclohexanon.

Das *p*-Methylcyclohexanon läßt sich durch Kondensation mit Brompropionsäureester und entsprechende Umwandlung des entstehenden Kondensationsproduktes, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, in den semicyclischen Kohlenwasserstoff



überführen.

Das leicht erhältliche *Nitrosochlorid*²⁾ dieses Kohlenwasserstoffs, in der monomolekularen Form:

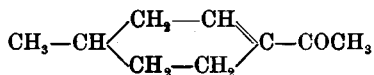


läßt sich nun auf zwei Wegen in das Hexahydro-*p*-acetyl-

¹⁾ Diese Annalen 360, 52 (1908); 365, 271 (1909).

²⁾ Diese Annalen 374, 202 (1910).

toluol umwandeln, nämlich 1. durch *direkte* Reduktion und 2. durch vorherige Überführung in das ungesättigte Keton



und weitere Reduktion dieser Verbindung.

1. *Direkte Reduktion des Nitrosochlorids* $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NOCl}$.

Zu je 20 g des Nitrosochlorids wurden 225 ccm Eisessig gegeben (der nach und nach mit 5 ccm Wasser versetzt wurde) und unter häufigem Umschütteln im Lauf von 24 Stunden 40 g Zinkstaub eingetragen. Dann wurde die Masse $3\frac{1}{2}$ Stunden auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Die Eisessiglösung ist nach Beendigung der Reaktion rotviolett gefärbt. Es wird vom nicht verbrauchten Zink abfiltriert und das Filtrat mit Wasserdampf behandelt. Das essigsäure Destillat wird mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Nach Entfernung des Äthers werden eventuell vorhandene ungesättigte Anteile durch Schütteln mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte fortgenommen. Das nun vorliegende Gemisch von gesättigtem Keton mit gesättigtem Alkohol wird in methylalkoholischer Lösung mit Semicarbazid versetzt. Es scheidet sich das *Semicarbazon* des Hexahydro-p-acetyltoluols vom Schmelzp. 159° aus.

0,1554 g gaben 0,3485 CO_2 und 0,1356 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{NHCONH}_2$	Gef.
C	60,80	61,15
H	9,72	9,66

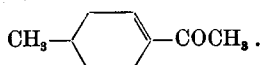
Damit ist der Beweis der direkten Reduzierbarkeit des Nitrosochlorids zum gesättigten Keton geführt.¹⁾

Praktisch hat diese Darstellungsart des Ketons in diesem Fall aber keine Bedeutung, da die weiter unten zu besprechenden Methoden bequemer und weit ausgiebiger sind.

¹⁾ Vgl. Abhandlung CIII, diese Annalen **379**, 195 (1911).

Als Hauptprodukt der Reduktion des Nitrosochlorids findet sich in den essigsauren von Keton und Alkohol befreiten Reaktionslaugen ein Gemisch ungesättigter und gesättigter Base, also jedenfalls $C_9H_{15}NH_2$ und $C_9H_{17}NH_2$, die man durch Übersättigen der saueren Flüssigkeit in Freiheit setzen und durch Wasserdampf abtreiben kann. Eine eingehendere Untersuchung dieser Produkte hatte für die hier zu erledigenden Fragen kein besonderes Interesse und ist zurückgestellt worden.

2. Reduktion des ungesättigten Δ^3 -Tetrahydro-p-acetyltoluols,



Über die Darstellung und die Eigenschaften dieses Ketons ist früher ausführlich berichtet worden.¹⁾

Auch ist schon angegeben, daß es sich in alkoholischer Lösung mit Natrium zu einem gesättigten Keton reduzieren läßt. Daneben entsteht aber immer auch Alkohol, der wieder oxydiert werden muß, und das ganze Verfahren ist umständlich und wegen der Entstehung von Nebenprodukten auch nicht besonders vorteilhaft.

Es hat sich nun aber herausgestellt, daß man das ungesättigte Keton *so gut wie quantitativ ohne Anwendung eines Lösungsmittels* zum gesättigten Keton reduzieren kann, wenn man es, in Wasser suspendiert, bei Gegenwart von kolloidalem Palladium mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur schüttelt. Wenn kein Wasserstoff mehr absorbiert wird, treibt man das Keton mit Wasserdampf ab und nimmt etwa vorhandene Spuren von ungesättigter Substanz durch verdünntes Permanganat fort. Das Keton ist dann sogleich ganz rein und enthält auch keine wahrnehmbaren Mengen von Alkohol, wenn man die Wasserstoffzufuhr bei gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt hat.

Die Eigenschaften des gesättigten Ketons werden nachher besprochen werden.

¹⁾ Diese Annalen 360, 53 (1908); 365, 272 (1909); 374, 206 (1910).

aus p-Methylcyclohexanon, so ist es für die Gewinnung größerer Mengen des gesättigten Ketons zur Anwendung gekommen.

Das aus β -Terpineol gewonnene Keton $C_9H_{16}O$ hatte alle Eigenschaften des nach den erst beschriebenen anderen Methoden dargestellten Präparats. Die Semicarbazone (Schmelzp. 159°) der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Ketone zeigten beim gegenseitigen Mischen keine Schmelzpunktsdepression.

Eigenschaften des Hexahydro-p-acetyllohuols.

Siedep. $195-197^\circ$, $d_{18} = 0,9055$, $n_D = 1,4509$ bei 18° .

	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
M	41,61	41,62
0,1057 g gaben 0,2982 CO_2 und 0,1057 H_2O .		
	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
C	77,08	76,94
H	11,51	11,61

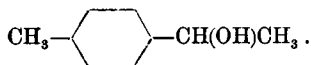
Das Semicarbazon des Ketons schmilzt, wie mehrfach angegeben, bei 159° und zeigt keine besondere Krystallisationsneigung. Als einmal eine Semicarbazonprobe, die mehrere Monate gelegen hatte, aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde, wurden dagegen gut ausgebildete Nadeln vom Schmelzp. 175° erhalten. Worauf diese Erscheinung beruht, bedarf noch der Nachprüfung. Beobachtungen über Isomerisierung von Semicarbazonen sind ja schon wiederholt gemacht worden.¹⁾

Das Oxim des Ketons wurde auf üblichem Wege dargestellt und zeigte zunächst keine Krystallisationsneigung. Nach der Destillation im Vakuum (Siedepunkt bei 15 mm $125-130^\circ$) erstarrte es aber beim Abkühlen. Nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei $57-59^\circ$.

0,1953 g gaben 0,4975 CO_2 und 0,1924 H_2O .

	Ber. für $C_9H_{16}:NOH$	Gef.
C	69,60	69,50
H	11,04	11,02

¹⁾ Vgl. Wallach, Terpene und Campher 129.

Alkohol aus dem Keton,

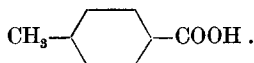
Bei der Reduktion des Ketons in alkoholischer Lösung mit Natrium wurde der Alkohol als angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 96° unter 15 mm erhalten.

0,1657 g gaben 0,4602 CO₂ und 0,1918 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₈ O	Gef.
C	75,98	75,74
H	8,05	8,17

Das nur langsam erstarrende *Phenylurethan* schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 62—63°.

Das Hexahydro-p-acetyltoluol ist ein vortreffliches Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Hexahydro-p-toluylsäure,



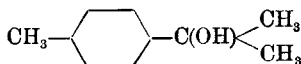
Diese entsteht glatt bei der Behandlung des Ketons mit Hypobromit unter den üblichen Bedingungen. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Säure schmolz bei 112—113°.

0,1276 g gaben 0,3161 CO₂ und 0,1112 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	67,55	67,56
H	9,93	9,75

Analyse des *Silbersalzes*: 0,2094 g gaben 0,0906 Ag.

	Ber. für C ₈ H ₁₃ O ₂ Ag	Gef.
Ag	43,34	43,27

Synthese des p-Menthanols(8),

aus Hexahydro-p-acetyltoluol.

Das hydrierte Keton wurde in üblicher Weise mit Methylmagnesiumjodid nach Grignard in Umsetzung gebracht. Obgleich ein Überschuß des Reagens in Anwendung kam, blieb etwas Keton un-

angegriffen. Das mit Wasserdampf übergeblasene Produkt wurde daher mit Semicarbazidlösung geschüttelt, nach 24 Stunden das Präparat mit Soda versetzt (um Rückwärtsersetzung des Semicarbazons hinten zu halten) und der vorhandene Alkohol wieder mit Wasserdampf abgeblasen. Die Operation wurde wiederholt, bis Anwesenheit von Keton nicht mehr nachzuweisen war. Der Alkohol wurde schließlich mit geschmolzener Pottasche getrocknet und rektifiziert. Das Präparat zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 209—211,5°, $d_{19} = 0,9090$, $n_D = 1,4640$ bei 19°.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
M	47,55	47,36
0,2164 g gaben 0,6092 CO_2 und 0,2164 H_2O .		
	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,85	76,78
H	12,99	13,12

Das *Phenylurethan* des Alkohols schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol anfangs bei 95°.

I. 0,1957 g gaben 0,5305 CO_2 und 0,1572 H_2O .



II. 0,1505 g „ 0,4088 CO_2 „ 0,1220 H_2O .

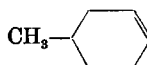
	Ber. für $C_{17}H_{25}NO_2$	Gef.	
		I	II
C	74,11	73,93	74,08
H	9,17	9,03	9,09

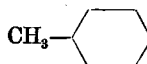
Bei einer Neudarstellung des p-Menthanols(8) auf dem eben angegebenen Weg und bei der Verarbeitung etwas größerer Mengen wurde aber bei der Umsetzung mit Carbanil ein Phenylurethan erhalten, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus viel Alkohol den viel höheren Schmelzp. 116—117° aufwies. Daneben fanden sich Anteile, die auch bei häufigem Umkrystallisieren nicht auf einen ganz scharfen Schmelzpunkt zu bringen waren. Die scheinbar reinsten Anteile schmolzen bei 89—91°. Daß es sich hier wahrscheinlich um stereoisomere Verbindungen handelt, ist weiter oben schon besprochen worden.

VIII. Reduktion einiger ungesättigter alicyclischer Säuren.

Da freie Säure kolloidales Palladium ausflockt, so müssen die Reduktionen in schwach alkalischer Lösung vorgenommen werden. Aber auch dann gehen sie häufig nicht in der gewünschten Weise vor sich. Kleine Verunreinigungen in den angewandten Säuren oder im Alkali wirken unter Umständen sehr störend. Darum hat es sich, wie am Beispiel der Fencholensäure schon gezeigt wurde, als viel vorteilhafter erwiesen, statt der Säuren, deren Amide in methylalkoholischer Lösung zu reduzieren. Dabei hatte sich gezeigt, daß die Lage der Äthylenbindung von merklichem Einfluß auf die größere oder geringere Leichtigkeit ist, mit der die Wasserstoffaufnahme erfolgt. Es ist nun auch versucht worden, zu ermitteln, ob die isomeren *Cyclohexenensäuren*¹⁾

-CH₂CO₂H (Schmelzp. 37°) und -CHCO₂H (91°) und die 1,4-Methylcyclohexenensäuren²⁾

-CH₂CO₂H (Schmelzp. 42—43°) und

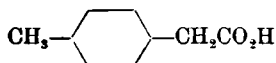
-CHCO₂H (Schmelzp. 63°),

von denen also die einen die Äthylenbindung im Ring, die anderen sie semicyclisch enthalten, bezüglich der Aufnahmefähigkeit Wasserstoff gegenüber sich auch verschieden verhalten würden. Es hat aber unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen kein wesentlicher Unterschied aufgefunden werden können. Beide Paare der aufgeführten ungesättigten Säuren haben sich durch Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium in gesättigte Säuren überführen lassen, und zwar bietet diese Methode unzweifelhaft den bequemsten und besten Weg, um zum Ziel zu kommen. Die aus den beiden 1,4-Methylcyclohexen-

¹⁾ Diese Annalen **343**, 51 (1905); **353**, 285 (1907).

²⁾ Diese Annalen **347**, 345 (1906); **353**, 309 (1907).

essigsäuren gewonnene 1,4-Methylcyclohexylessigsäure



zeigte z. B. sofort den richtigen Schmelzp. 73—74⁰¹⁾, während ich früher bei einer durch Reduktion aus dem Hydrobromid erhaltenen Säure 63—65⁰ fand, da kleine Verunreinigungen sich aus dem Reduktionsprodukt so schwer ganz entfernen ließen.

Da man für die Darstellung ungesättigter alicyclischer Säuren jetzt so bequeme Methoden zur Verfügung hat²⁾, so wird die Palladium-Wasserstoffmethode gewiß noch manche gute Dienste leisten, um nun auch die zugehörigen gesättigten Verbindungen zu gewinnen.

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von O. Wallach.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

[Abhandlung CVI.]

(Eingelaufen am 7. März 1911.)

Über bicyclische Verbindungen aus Cyclohexanon.

1. Über Cyclohexenhexanon und Cyclohexenhexanol.

[Mitbearbeitet von Alex. Wacker³⁾ und Friedr. Pauly⁴⁾.]

Schon vor längerer Zeit wurde der Nachweis geführt⁵⁾, daß bei der Selbstkondensation cyclischer Ke-

¹⁾ S. Wallach, Terpene und Campher 453.

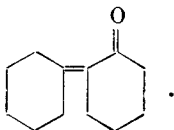
²⁾ S. u. a. diese Annalen 365, 255 (1909).

³⁾ Inaug.-Diss., Göttingen 1908.

⁴⁾ Inaug.-Diss., Göttingen 1910.

⁵⁾ Wallach, Terpene und Campher, 120, 428.

tone bi- und tricyclische Verbindungen entstehen. Es ist damals angenommen worden, daß die Kondensation in normaler Weise verläuft und daß die bei der Kondensation sich herstellende Kohlenstoffdoppelbindung benachbart zum Carbonyl tritt. Für das aus Cyclohexanon entstehende Cyclohexenhexanon ergibt sich bei dieser Voraussetzung die Formulierung



Diese Auffassung, obgleich sie die nächstliegende und nach aller Analogie als richtig zu betrachtende war, bedurfte aber doch einer experimentellen Prüfung, zumal da gelegentlich von Arbeiten, die schon seit längerer Zeit in Gang sind, Tatsachen ermittelt worden sind, die mit der bisherigen Annahme über die Konstitution des Cyclohexenhexanons nicht wohl vereinbar zu sein scheinen.

Zunächst fällt auf, daß die *Molekularrefraktion* des Cyclohexenhexanons nicht diejenige Erhöhung aufweist, die infolge der angenommenen benachbarten Lage der Doppelbindung zum Carbonyl zu erwarten war. Für ein durch sorgfältige Fraktionierung gereinigtes, bei 273 bis 275° siedendes Präparat wurden folgende Werte ermittelt:

$$\text{I. } d_{18} = 1,005, \quad n_D = 1,5082 \text{ bei } 18^\circ.$$

Außerdem wurde ein Präparat untersucht, das aus dem reinen, bei 179—181° schmelzenden *Semicarbazon* des bicyclischen Ketons frisch regeneriert war. Dieses zeigte mit dem vorigen sehr gute Übereinstimmung, nämlich

$$\text{II. } d_{20} = 1,004, \quad n_D = 1,5062 \text{ bei } 20^\circ.$$

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}^{\text{I}}$	I	II
M	52,92	52,81	52,69

Es stellte sich weiter heraus, daß bei der Reduktion des Ketons mit metallischem Natrium jedenfalls in der Hauptsache ein *ungesättigter* Alkohol entsteht.

Dieser Alkohol, der am besten durch Eintragen von metallischem Natrium in eine siedende alkoholische Lösung von Cyclohexenhexanon bereitet wird, ist nicht ganz leicht zu reinigen, deshalb konnten die ersten Analysen noch Zweifel an seiner Zusammensetzung lassen.¹⁾ Die später mit einem aus einer größeren Substanzenmenge herausgereinigten Präparat vorgenommenen Analysen, ferner die Analysen des Phenylurethans, sowie endlich das Verhalten des Alkohols bei der Oxydation stellten es jedoch außer Zweifel, daß dem Reduktionsprodukt des Ketons $C_{12}H_{18}O$ die Formel $C_{12}H_{20}O$ zukommt.

Der reine Alkohol, das *Cyclohexenhexanol*, siedet bei $272-273^{\circ}$ und schmilzt bei $34-35^{\circ}$.

Ferner wurde ermittelt:

I. $d_{37} = 0,974$, $n_D = 1,5007$ bei 37°

und für die Verbindung im Überschmelzungszustand:

II. $d_{19} = 0,989$, $n_D = 1,5071$ bei 19° .

Daraus

M	Ber. für		Gef	
	$C_{12}H_{18}OH$		I	II
	54,26		54,41	54,17
I. 0,1192 g gaben 0,3497 CO_2 und $0,1234 H_2O$.				
II. 0,1948 g „ 0,5672 CO_2 „ 0,1922 H_2O .				
C	Ber. für		Gef.	
	$C_{12}H_{22}O$	$C_{12}H_{20}O$	I	II
	79,09	79,93	80,01	79,42
H	12,17	11,19	11,58	11,03

Dabei ist zu bemerken, daß dem festen, krystallisierten Alkohol hartnäckig flüssige Anteile anhaften, die schwer ganz zu entfernen sind und das Krystallisieren des Präparats verhindern können. Es ist ferner anzuführen, daß man zu demselben Alkohol, der bei der

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 70 (1907); Wallach, Terpene und Campher 428.

Reduktion von fertigem Cyclohexenhexanon entsteht, auch kommen kann, wenn man in Cyclohexanon, das in dem doppelten Volum Toluol gelöst ist, bei der Temperatur des siedenden Toluols allmählich metallisches Natrium einträgt (am besten in einer Wasserstoffatmosphäre).

Das *Phenylurethan* des krystallisierten Alkohols schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 118—119°. Die Analysen dieses Präparats lassen gar keinen Zweifel darüber, daß man es mit einer ungesättigten Verbindung zu tun hat:

I. 0,1347 g gaben 0,3765 CO₂ und 0,1022 H₂O.

II. 0,1128 g „ 0,3148 CO₂ „ 0,0859 H₂O.

III. 0,1778 g „ 0,4976 CO₂ „ 0,1364 H₂O.

IV. 0,1707 g „ 0,4789 CO₂ „ 0,1252 H₂O.

Ber. für

Gef.

	C ₁₉ H ₂₇ O ₂ N	C ₁₉ H ₂₅ O ₂ N	I	II	III	IV
C	75,74	76,25	76,23	76,11	76,32	76,50
H	9,03	8,42	8,49	8,52	8,58	8,20

Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure geht der krystallisierte Alkohol in Cyclohexenhexanon zurück. Bei der Oxydation des Alkohols mit Permanganat entstehen zwei charakteristische Produkte, nämlich 1. ein *Glycerol* und 2. eine *ungesättigte Ketosäure*.

Um das Glycerol zu erhalten, schüttelt man eine Auflösung von 20 g Alkohol in 10 g Benzol mit einer 2prozentigen Lösung von 12 g Permanganat bei 0°, bis zur Entfärbung, bläst dann Benzol und unveränderten Alkohol mit Wasserdampf ab, filtriert den Kolbenrückstand, dampft unter Einleiten von Kohlendioxyd auf ein kleines Volum ein und schüttelt mehrfach mit Chloroform aus. In das Lösungsmittel geht eine unter 10 mm zwischen 202—205° siedende Substanz, die in der Vorlage glasartig erstarrt und erst nach monatelangem Stehen Ansätze zur Krystallisation zeigt. Die Analyse der nicht genügend zu reinigenden Substanz deutet darauf hin, daß ein Glycerol vorliegt.

0,2490 g gaben 0,6235 CO₂ und 0,2251 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₉ (OH) ₃	Gef.
C	67,29	68,29
H	10,36	10,11

Neben dem Glycerol entsteht als Hauptprodukt der Oxydation eine

Ketosäure C₁₂H₁₈O₃.

Diese Säure isoliert man am besten, indem man die bei der Oxydation des Alkohols entstehenden Kalisalze durch Schwefelsäure zerlegt, die Säure mit Äther aufnimmt, sie mit Calciumchlorid trocknet und im Vakuum destilliert. Unter 14 mm geht zwischen 205—215° ein etwas gelblich gefärbtes Öl über, das schnell erstarrt.¹⁾ Die abgepreßte Verbindung wird beim Umkrystallisieren aus Benzol in gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 74—75° erhalten. Man kann sie auch aus der Benzollösung durch Zusatz von Ligroin ausfällen.

I. 0,1823 g gaben 0,4551 CO₂ und 0,1448 H₂O.

II. 0,1286 g „ 0,3241 CO₂ „ 0,0995 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₈ O ₃	Gef.	
		I	II
C	68,53	68,08	68,67
H	8,63	8,89	8,65

Die Säure ist in Wasser kaum, in Äther und Eisessig nicht ganz leicht löslich, bei vorsichtigem Erhitzen im offenen Glasrohr sublimiert sie ohne Zersetzung.

Analyse des in Wasser unlöslichen *Silbersalzes*.

I. 0,1473 g gaben 0,2446 CO₂ und 0,0696 H₂O.

II. 0,2518 g „ 0,0882 Ag.

III. 0,1930 g „ 0,0652 Ag.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₇ O ₃ Ag	Gef.		
		I	II	III
C	45,42	45,28	—	—
H	5,40	5,28	—	—
Ag	34,03	—	33,87	33,77

¹⁾ Aus den höheren Fraktionen scheidet sich allmählich eine feste Säure aus, die sich als Adipinsäure erwies.

Die Ketosäure läßt sich sehr leicht in ein *Semicarbazon* verwandeln, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, je nach der Art des Erhitzens in den Grenzen zwischen 190—200° schmilzt.

0,1182 g gaben 0,2526 CO₂ und 0,0880 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₂₁ O ₃ N ₃	Gef.
C	58,69	58,28
H	7,90	8,32

Der ungesättigte Charakter der Ketosäure ergibt sich u. a. aus ihrer Additionsfähigkeit zu Chlorwasserstoff. Leitet man in eine Eisessiglösung der Säure trocknes Chlorwasserstoffgas ein, läßt einige Tage stehen und gießt dann in Wasser, so fällt eine zunächst dunkel gefärbte Verbindung aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin in weißen zwischen 48—51° schmelzenden Blättern erhalten wird.

0,1060 g gaben 0,0587 AgCl.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₈ O ₃ Cl	Gef.
Cl	14,41	13,69

Mit Hypobromit läßt sich die Ketosäure nicht glatt aboxydieren. Man darf daraus schließen, daß sie nicht Acetyl-COCH₃ enthält, sondern daß das Carbonyl an schwerer angreifbarer Stelle des Moleküls sich befindet.

Besonders muß noch hervorgehoben werden, daß sich die Ketosäure C₁₂H₁₈O₃ zwar reichlich aus dem ungesättigten *Alkohol* C₁₂H₁₉OH bildet, daß es bisher aber auf keine Weise gelingen wollte, die Säure durch Oxydation des Cyclohexenhexanons C₁₂H₁₈O mit Permanganat zu erhalten.

Die ungesättigte Ketosäure entsteht aber auch, wenn man *Cyclohexenhexanonoxim* (Schmelzpunkt, je nach der Art des Erhitzens, 146—151°) reduziert und die dabei entstehende *ungesättigte Base*, C₁₂H₁₉NH₂, das *Bicyclohexenhexylamin* mit Permanganat oxydiert. Diese Base ist beiläufig eine feste, mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtige, bei 33—35° schmelzende Verbindung. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in ihre

ätherische Lösung fällt ein weißes krystallinisches *Monochlorhydrat*.

0,1986 g gaben 0,1322 AgCl.

Ber. für $C_{12}H_{22}NCl$

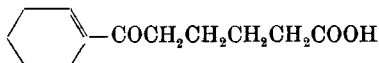
Gef.

Cl

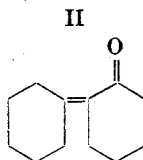
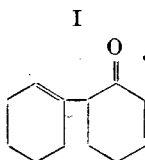
16,49

16,46

Der *ungesättigten* Ketosäure aus Cyclohexenhexanol kann auf Grund der bis jetzt bekannten Tatsachen nur die Formel:



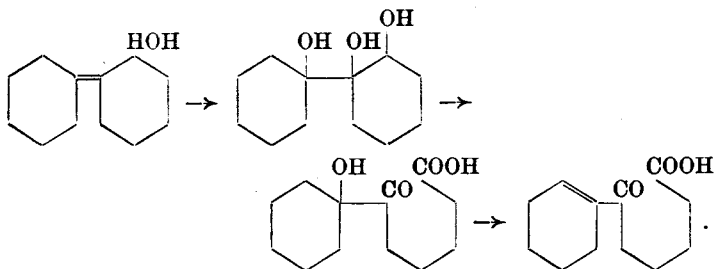
zugeschrieben werden. Die Folgerung, daß demnach auch für das Cyclohexenhexanon $C_{12}H_{18}O$ die Formel I mit der Doppelbindung im Ring und nicht Formel II mit semicyclischer Doppelbindung



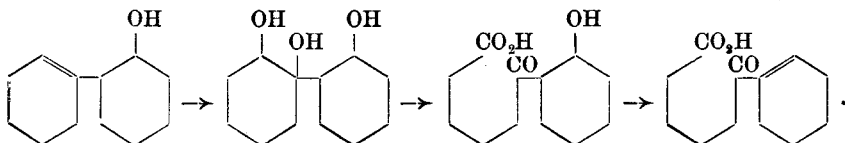
in Anspruch zu nehmen sei, kann nichts destoweniger noch nicht *endgültig* gezogen werden.

Die Frage, warum das *Keton* $C_{12}H_{18}O$ bei der Oxydation überhaupt keine Ketosäure mit 12C-Atomen liefert, sondern nur der zugehörige *Alkohol* es tut, ist nach den vorliegenden Erfahrungen nicht schwer zu beantworten, namentlich wenn man für das Keton Formel II annimmt. Es wird nämlich die Oxydation zwischen dem Carbonyl und der Äthylenbindung einsetzen und, nachdem Hydrolyse eingetreten ist, das bicyclische System in zwei monocyclische zerfallen, die ihrerseits für sich der Oxydation anheimfallen. Wird dagegen die Carbonylgruppe, ehe man die Oxydation einleitet, reduziert, so wird das System vor leicht eintretender Hydrolyse geschützt und die Oxydation setzt normal an der Äthylenbindung ein. In diesem Fall ist die Entstehung einer Ketosäure $C_{12}H_{18}O_3$ aus einer Verbindung von Formel II gut zu deuten:

Der Vorgang könnte sich nämlich im Sinne der folgenden Formelbilder abspielen:



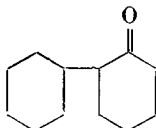
Unmöglich ist die Ableitung einer ungesättigten Ketosäure auch bei Annahme von Formel I nicht. Man könnte folgenden Reaktionsverlauf annehmen:



Dabei wäre es aber sehr auffallend, wenn ein sekundär gebundenes Hydroxyl unter den vorliegenden Versuchsbedingungen leichter in Form von H_2O austreten als sich zur Ketogruppe oxydieren lassen würde.

Der jedenfalls sehr merkwürdige und für den u. U. verwickelten Verlauf von Permanganatoxydationen lehrreiche Vorgang bedarf eben noch eingehenderer Untersuchung.

2. Über Cyclohexylhexanon,



(Mitarbeitet von *Walter Ost.*)

Die Reduktion von Cyclohexylhexanon $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ zu dem gesättigten Cyclohexylhexanon $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ verläuft unter folgenden Bedingungen leicht und gut. 0,1 g kolloidales Palladium werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit

Wasserstoff gesättigt. Dazu werden 40 g reines Cyclohexenhexanon, gelöst in 110 g Methylalkohol, gegeben und nun wird unter Wasserstoffzufuhr einen halben Tag geschüttelt und das Produkt über Nacht unter etwas Überdruck in einer Wasserstoffatmosphäre stehen gelassen.

Darauf wird der Methylalkohol mit Dampf abgeblasen, der Dampfstrom abgestellt, wenn das Destillat beginnt trübe überzugehen, und der Kolbenrückstand mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird über Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert. Falls das übergehende Keton noch nicht ganz gesättigt ist, wird unverändertes Cyclohexenhexanon durch Schütteln mit Permanganat vernichtet.

Das Cyclohexylhexanon hat folgende Eigenschaften:

Siedep. 137° unter 12 mm, $d_{18} = 0,978$, $n_D = 1,4887$ bei 18° .

	Ber. für $C_{12}H_{20}O$	Gef.
M	53,31	53,09
0,1560 g gaben 0,4576 CO_2 und 0,1551 H_2O .		

	Ber. für $C_{12}H_{20}O$	Gef.
C	79,92	80,00
H	11,19	11,12

Das *Semicarbazon* des gesättigten Ketons schmilzt bei 203° (unscharf).

Das *Oxim* schmilzt bei 100° .

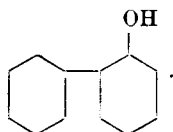
0,1523 g gaben 9,80 ccm Stickgas bei 16° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{20}NOH$	Gef.
N	7,19	7,28

Charakteristisch ist für das Keton auch die auf bekannte Weise erhältliche *Benzylidenverbindung*. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, bei 100° schmelzende, atlasglänzende Blätter.

0,1400 g gaben 0,4362 CO_2 und 0,1146 H_2O .

	Ber. für $C_{19}H_{24}O$	Gef.
C	85,02	84,98
H	9,02	9,16

Cyclohexylhexanol,

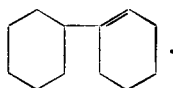
Dieser Alkohol $C_{12}H_{22}O$ wurde aus dem Cyclohexylhexanon durch Reduktion mittels metallischen Natriums in alkoholischer Lösung dargestellt.

Der Alkohol $C_6H_{11}-C_6H_{10}OH$ ist fest, schmilzt bei 42° und siedet bei 264° (unkorr.).

0,1839 g gaben 0,5340 CO_2 und 0,1984 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{22}O$	Gef.
C	79,04	79,19
H	12,17	12,07

Das *Phenylurethan* des Alkohols schmilzt bei 117° . Derselbe Alkohol wurde auch erhalten, als krystallisiertes Cyclohexenhexanol mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium zur Reduktion kam.

Cyclohexylhexen,

Zu diesem Kohlenwasserstoff gelangt man in guter Ausbeute, wenn man Cyclohexylhexanol etwa eine Stunde bei etwa 190° mit Chlorzink digeriert.

Der Kohlenwasserstoff ist flüchtig und siedet bei 237° .

$d_{20} = 0,9010$, $n_D = 1,4910$ bei 20° .

	Ber. für $C_{12}H_{20}$	Gef.
M	52,74	52,72

0,1829 g gaben 0,5864 CO_2 und 0,1978 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{20}$	Gef.
C	87,72	87,44
H	12,28	12,22

Der Kohlenwasserstoff liefert ein *Nitrosochlorid*, das sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren läßt und bei

140° schmilzt. Dieses Nitrosochlorid zeichnet sich durch ähnliche Reaktionsträgheit aus, wie das Nitrosochlorid des Cyclohexens (Tetrahydrobenzols)¹⁾.

*Oxydation des Cyclohexylhexanons. Gesättigte
Ketosäure C₁₂H₂₀O₃.*

Das Cyclohexylhexanon läßt sich unter folgenden Bedingungen ganz glatt aufoxydieren. 40 g Keton werden in 50 g Eisessig gelöst und unter tropfenweisem Hinzugeben von 70 g Chromtrioxyd, die in 100 g Eisessig unter Zusatz von 35 g Wasser gelöst sind, bei Wasserbadtemperatur oxydiert. Nach beendeter Oxydation wird das erkaltete Produkt in verdünnte Schwefelsäure gegossen (140 g SO₄H₂ und 200 g H₂O), Essigsäure und unverbrauchtes Keton durch Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit Äther aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum destilliert. Man erhält ein schwach gelblich gefärbtes, bald größtenteils erstarrendes Öl. Bringt man dies Rohprodukt durch Erwärmen mit etwa der gleichen Menge Ligroin und etwas Äther in Lösung, so krystallisiert aus dieser beim Erkalten sofort etwa 19 g reine Säure aus. Die ölig herauskommenden Anteile der Säure kann man in Form der Semicarbazonsäure abscheiden und daraus noch reine krystallisierte Säure gewinnen.

Die Säure schmilzt bei 58°. Zu derselben gesättigten Ketosäure kann man auch gelangen, wenn man die im vorigen Abschnitt beschriebene, aus dem Cyclohexenhexanol erhältliche *ungesättigte*, bei 74—75° schmelzende Ketosäure C₁₂H₁₈O₃, mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium in schwach alkalischer Lösung reduziert.

Analyse II ist mit einer auf diesem Wege dargestellten Säure ausgeführt.

- I. 0,1595 g gaben 0,3958 CO₂ und 0,1357 H₂O.
II. 0,1514 g „ 0,3777 CO₂ „ 0,1266 H₂O.

¹⁾ Diese Annalen 343, 49 (1905).

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_3$	Gef.	
		I	II
C	67,88	67,68	68,04
H	9,50	9,52	9,35

Die Ketosäure ist in kalter Sodalösung leicht löslich und wird aus der Salzlösung durch verdünnte Schwefelsäure sofort gefällt. Im Vakuum destilliert sie unzersetzt, bei gewöhnlichem Druck tritt dabei Zersetzung ein.

Das *Semicarbazon* der Säure krystallisiert aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzp. $172-173^\circ$. Durch kurzes Erwärmen auf 100° regeneriert Schwefelsäure (1:2) daraus die freie Säure.

Die *Oximsäure* krystallisiert in feinen bei 105° schmelzenden Nadeln.

0,1639 g gaben 0,3789 CO_2 und 0,1379 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_3(NOH)$	Gef.
C	63,39	63,01
H	9,32	9,42

Der *Methylester der Ketosäure* wurde auf folgendem Wege dargestellt. In eine Auflösung von 20 g Säure in 150 g Methylalkohol wurde unter Abkühlen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wurde überschüssiger Chlorwasserstoff und Methylalkohol durch Durchsaugen von Luft bei etwas erhöhter Temperatur entfernt und schließlich auf 100° erwärmt. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, zur Entfernung von Säure die ätherische Lösung mit Sodalösung durchgeschüttelt und nach dem Trocknen über Pottasche fraktioniert.

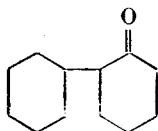
Der in fast quantitativer Ausbeute entstehende Ester siedet unter 13 mm bei 173° und erstarrt auch in einer Kältemischung nicht; ferner wurde ermittelt:

$d_{18} = 1,0175$, $n_D = 1,4658$ bei 18° .

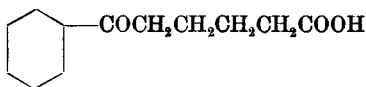
	Ber. für $C_{13}H_{22}O_3$	Gef.
M	61,89	61,50

Was die *Konstitution* der vorstehend besprochenen Verbindungen betrifft, so kommen für das gesättigte

bicyclische Keton und die daraus erhaltene Ketosäure in erster Linie die Formeln



Cyclohexyl(1)-hexanon(2)

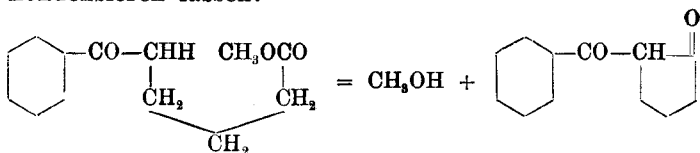


δ-Hexahydrobenzoyl-n-valeriansäure

in Betracht. Die Versuche, die letztere Formel für die Ketosäure noch weiter zu stützen, stießen auf ganz unerwartete Schwierigkeiten.

Die Säure erwies sich auffallend beständig gegenüber Chromsäure, bei der Destillation des Kalksalzes mit Natronkalk konnte kein Keton erhalten werden, Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Säure bei 100° führte keine innere Kondensation herbei. Auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Bombenrohr auf 160° blieb die Säure unverändert. Besseren Erfolg hatte der Versuch, den erst beschriebenen Methylester der Ketosäure zur inneren Kondensation zu bringen.

Auf Grund der Arbeiten von Dieckmann¹⁾ und Bouveault²⁾ konnte man erwarten, daß der Ester sich bei der Einwirkung von metallischem Natrium im Sinne der folgenden Formelbilder zu einem Diketon würde kondensieren lassen:



also zu einem *Hexahydrobenzoyl(1)-cyclopentanon(2)*.

23 g des Esters wurden in 65 g trockenem Toluol gelöst und 6 g Natrium in Form feinen Drahtes eingetragen. Es beginnt schon in der Kälte eine schwache Reaktion, die durch zeitweises Eintauchen des Gefäßes in ein auf 120° erwärmtes Bad beschleunigt wird und nun eine

¹⁾ Diese *Annalen* **317**, 27 ff. (1901).

²⁾ *Bull. Soc. chim.* **21**, I, 1020 (1899).

zeitlang auch ohne äußere Erwärmung lebhaft weitergeht. Schließlich erwärmt man mehrere Stunden am Rückflußkühler im Ölbad auf 130° . Eine anfangs in Form weißer Krusten sich abscheidende Natriumverbindung löst sich dabei zum Teil wieder auf. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmasse entfernt man unverbrauchtes Natrium mechanisch, verdünnt mit Wasser und säuert unter Kühlung mit Schwefelsäure an. Das Reaktionsprodukt befindet sich nun im Toluol, das mit Äther verdünnt und mit Wasser gewaschen wird. Man destilliert darauf, ohne zu trocknen, das Toluol ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Die Hauptmenge geht unter 11 mm zwischen $150\text{--}160^{\circ}$ über.

Diese Fraktion zeigt insofern ganz das Verhalten eines Diketons, als sie leicht ein *Kupfersalz* gibt. Die Flüssigkeit wurde, um die vorliegende Verbindung durch dies Salz hindurch zu reinigen, in einem Becherglas mit kalt gesättigter Kupferacetatlösung bei 100° digeriert, wobei für eine Zerkleinerung des entstehenden Salzes durch Zerdrücken gesorgt wurde. Sobald das entstandene graugrün gefärbte Kupfersalz eine pulverige Beschaffenheit angenommen hatte, wurde die darüber stehende Lösung durch ein Filter abdekantiert und das Salz zweimal mit Alkohol ausgekocht, um alle Verunreinigungen zu entfernen. Das abgesaugte und auf Ton getrocknete Salz wurde mit Äther übergossen und durch Hinzufügen von 10 prozentiger Schwefelsäure unter Umschütteln zerlegt. Dann wurde der Äther abdestilliert und das darin gelöst gewesene Produkt im Vakuum destilliert. Aus 23 g Ketosäureester wurden 13 g trockenes Kupfersalz und 11,5 g reines Produkt erhalten, das die erwartete Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ aufwies:

0,1698 g gaben 0,4607 CO_2 und 0,1425 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$	Gef.
C	74,17	74,00
H	9,34	9,39

Die Verbindung stellt ein farbloses unter 11 mm

konstant bei 150° siedendes Öl vor, von dem eigenartigen Geruch mancher Diketone. Mit Ferrichlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung gibt sie sofort eine Violettffärbung, in 10 prozentiger Natronlauge ist sie leicht löslich. Wenn dies Verhalten die Richtigkeit der Annahme zu bestätigen schien, daß man es mit einem Diketon obiger Formel zu tun habe, so mußte es auffallen, daß es nicht hat gelingen wollen ein Semicarbazon oder ein Oxim der Verbindung zu erhalten. Ebenso wenig ließ sich die erwartete Spaltung in Hexahydrobenzoesäure und Pentanon realisieren, vielmehr bildete sich beim Kochen mit Natronlauge glatt die Ausgangsketosäure $C_{12}H_{20}O_3$ vom Schmelzp. 58° zurück.

Daß nun trotz des Ausbleibens der Semicarbazonbildung die Verbindung $C_{12}H_{18}O_2$ mindestens eine Ketongruppe (allerdings vielleicht enolisiert) enthält, geht daraus hervor, daß wenn man sie *methyliert*, das Vorhandensein einer Ketogruppe sich durch Semicarbazid nachweisen läßt.

5 g der reinen Verbindung wurden in 50 g trockenem Toluol gelöst, 0,7 g Natrium in Drahtform eingetragen und die sofort beginnende Reaktion durch etwa einstündiges Erhitzen auf 130° zu Ende geführt. Die entstehende Natriumverbindung löst sich dabei schließlich fast ganz im Toluol wieder auf. Man kühlt nun auf 0° ab, entfernt nicht verbrauchtes Natrium und fügt 20 g Jodmethyl zu der Flüssigkeit. Jetzt wird im Wasserbad so lange erwärmt, bis alle Natriumverbindung verbraucht ist, wozu etwa 4 Stunden erforderlich sind. Nun fügt man Wasser hinzu und schüttelt die mit Äther verdünnte Toluollösung so lange mit Wasser durch, bis sie ganz neutral ist. Schließlich wird die vom Äther und Toluol befreite Flüssigkeit im Vakuum fraktioniert.

Siedepunkt unter 13 mm 150° .

0,1584 g gaben 0,4329 CO_2 und 0,1373 H_2O .

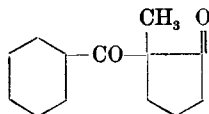
	Ber. für $C_{13}H_{20}O_2$	Gef.
C	74,94	74,54
H	9,68	9,70

Man hat es also mit der methylierten Verbindung $C_{12}H_{17}(CH_3)O_2$ zu tun. Diese gibt weder ein Kupfersalz, noch löst sie sich in Natronlauge, noch färbt sie sich mit Eisenchlorid, dagegen geht sie in wäßrig-alkoholischer Lösung sehr schnell an Semicarbazid. Das in Methylalkohol sehr schwer lösliche *Semicarbazon* schmilzt bei 203° . Die Analyse des *Semicarbazons* ergab Werte, die für ein Monosemicarbazon stimmen.

0,1376 g gaben 0,3189 CO_2 und 0,1079 H_2O .

	Ber. für $C_{14}H_{23}O_2N_3$	Gef.
C	63,33	63,18
H	8,74	8,77

Wenn man die Ausgangsverbindung als ein enolisiertes Diketon der oben gegebenen Formel betrachtet, so würde man für die Methylverbindung die Konstitution



annehmen dürfen. Diese Formel macht es verständlich, warum das methylierte Produkt nicht mehr Salze bildet und sich nicht mehr so leicht enolisiert.

Diese Formeln können vorläufig aber doch nur mit allem Vorbehalt gegeben werden.

Es ist nun versucht worden, noch weiteres Beobachtungsmaterial herbeizuschaffen, um die Natur der gesättigten Ketosäure $C_{12}H_{20}O_3$ aus Cyclohexylhexanon festzustellen.

Zu dem Zweck wurde die Säure in alkoholischer Lösung mit Natrium der Reduktion unterworfen. Nach Verarbeitung des erhaltenen Reaktionsprodukts in bekannter Weise wurde eine zähflüssige *Oxysäure* erhalten, die bei der Destillation unter vermindertem Druck (unter 12 mm bei etwa 175°) unter Wasserabspaltung in ein *Lacton* $C_{12}H_{20}O_2$ überging, das beim Abkühlen erstarrte und bei 45° schmolz.

0,1418 g gaben 0,3814 CO₂ und 0,1257 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ O ₂	Gef.
C	73,41	73,36
H	10,28	9,92

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (1:1¹/₂) gelang es, das Lacton in eine *ungesättigte Säure* C₁₂H₂₀O₂ überzuführen. Die Säure ist flüssig und siedet unter 20 mm bei 182—186°.

Analyse des *Silbersalzes*: 0,3000 g gaben 0,5216 CO₂ und 0,1736 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₉ O ₂ Ag	Gef.
C	47,52	47,51
H	6,32	6,47

Eine andere Veränderung der Ketosäure konnte durch Verschmelzen mit Kali herbeigeführt werden.

3 g Säure wurden mit 20 g Ätzkali unter Hinzufügen von 5 g Wasser im Nickeltiegel unter lebhaftem Umrühren eine Stunde auf 230° erhitzt. Nach dem Ansäuern der Schmelze und darauf folgender Destillation mit Wasserdampf wurde ein flüchtiges Säuregemisch erhalten. Das Hauptprodukt bestand aus einer bei 172° schmelzenden, schwerflüchtigen Säure, die auffallender Weise ungesättigt ist. Diese Säure verdankt ihre Entstehung also wahrscheinlich einer komplizierteren Reaktion, wie solche ja auch beim Erhitzen von Hexanon mit Kali eintritt.¹⁾

Die nähere Untersuchung der letzt besprochenen Produkte steht noch aus.

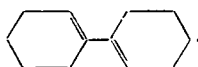
Ebenso muß vorbehalten bleiben, ausführlicher über Resultate zu berichten, die unter Verwendung von aktivem Cyclomethylhexen-methylhexanon²⁾ ausgeführt sind. Es sei hier nur angegeben, daß dies ungesättigte Keton sich ebenso leicht zu einem gesättigten reduzieren läßt, wie das niedere Homologe.

¹⁾ Diese Annalen **369**, 99 (1909).

²⁾ Diese Annalen **346**, 250 (1906); Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1595, 2966 (1896); **32**, 3338 (1899).

An der Ausarbeitung des vorstehenden Kapitels hat sich auch Herr Dr. Hans Tiedtke mit großem Eifer beteiligt.

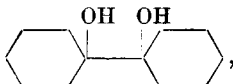
3. Über $\Delta^{1,1'}$ -Bicyclohexen,



(Mitbearbeit von *Friedrich Pauly*.)

Dieser Kohlenwasserstoff wurde namentlich von dem Gesichtspunkt aus dargestellt, um zu untersuchen, ob ein System konjugierter Doppelbindungen, wie es in einer Verbindung obiger Formel vorliegt, normale oder anormale Refraktionswerte aufweisen würde.

Als Ausgangsmaterial diente das *Cyclohexanonpinakon*



das bei der Reduktion von Cyclohexanon mit Natrium in feuchter ätherischer Lösung neben Cyclohexanol¹⁾ entsteht.

Dies Pinakon, *Bicyclohexyldiol* (1,1') ist schon von Zelinsky, Nanjetkin und Schilow erhalten²⁾ und schmilzt bei 128—129°. Wird das Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler 1—2 Stunden erhitzt, so spaltet es Wasser ab. Destilliert man nun mit Wasserdampf, so geht ein leichtes Öl über, das nach dem Trocknen mit metallischem Natrium unter 15 mm zwischen 120—125° destilliert, unter Atmosphärendruck bei 250—253°.

I. 0,2082 g gaben 0,6756 CO₂ und 0,2102 H₂O.

II. 0,2370 g „ 0,7721 CO₂ „ 0,2402 H₂O.

¹⁾ Was das *Cyclohexanol* C₆H₁₁OH anlangt, so mag an dieser Stelle erwähnt werden, daß der Alkohol leicht Verbindung mit trockenem *Calciumchlorid* eingeht. Diese feste, mit wenig Äther auf der Vakuumpumpe gut auswaschbare Verbindung kann sowohl zur Reindarstellung des Alkohols dienen, als auch kann man ihre Entstehung verwerten, um käufliches Cyclohexanon von darin enthaltenem Cyclohexanol zu befreien.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2801 (1901).

	Ber. für $C_{12}H_{18}$	Gef.	
		I	II
C	88,88	88,50	88,73
H	11,20	11,29	11,33

Weiter wurde gefunden:

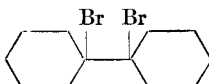
$d_{20} = 0,9485$, $n_D = 1,5287$ bei 20° .

	Ber. für $C_{12}H_{18} \text{ } ^{\text{F}^2}$	Gef.
M	52,34	52,65

Die Molekularrefraktion des Kohlenwasserstoffs weist also eine deutliche Erhöhung über den berechneten Wert auf.

Das Bicyclohexen addiert in Berührung mit Eisessigbromwasserstoff 2 Mol. BrH.

Das *Bibromhydrat*, dem man die Formel



wird zuerteilen dürfen, ist fest und liefert beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. $68-69^\circ$.

0,1816 g gaben 0,2065 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{20}Br_2$	Gef.
Br	49,09	48,40

Das *höhere Homologe*, *Dimethyldicyclohexen*, erhält man bei analoger Umformung des 1,3-Methylcyclohexanons als einen zwischen $265-267^\circ$ siedenden Kohlenwasserstoff.

Die Phenol-m-sulfonsäure und ihre Isolierung, sowie ihr Nichtentstehen aus Phenol und Schwefelsäure;

von *Julius Obermiller*.

[Mitteilung aus dem Institut für Elektrochemie und technische Chemie an der Kgl. techn. Hochschule, Stuttgart.]

(Eingelaufen am 18. März 1911.)

Die *Phenol-m-sulfonsäure* wurde zuerst von Berendsen¹⁾ und dann von Kreiss²⁾ aus m-Sulfanilsäure durch die Diazoreaktion erhalten; Barth und Senhofer³⁾ stellten sie aus Benzol-m-disulfonsäure durch vorsichtige, alkalische Verschmelzung dar. Wegen der Leichtlöslichkeit der Säure und ihrer Salze vermochte aber keiner der genannten Autoren sie rein auf befriedigende Weise zu isolieren, weshalb ich selbst mich bemüht habe, diese Lücke auszufüllen. Ich stellte die Säure aus m-Sulfanilsäure her, und es gelang mir dann einige zu ihrer Abscheidung geeignete Salze ausfindig zu machen.

Weiterhin fand ich einen Weg, um diese Säure von den anderen, direkt zu erhaltenden Phenolsulfonsäuren zu trennen, so daß ich jetzt mit Aussicht auf mehr Erfolg⁴⁾ der Frage mich wieder zuwenden konnte, ob die schon von Kekulé⁵⁾ bezweifelte Angabe Solommanoffs⁶⁾, wonach bei der direkten Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol auch etwas m-Sulfonsäure entstehen soll, richtig ist oder nicht. Das Resultat der angestellten Untersuchungen war, *daß bei verschiedenen, sowohl bei 15—20°, wie auch bei 90—100°, mit höchstens 1½ Mol.*

¹⁾ Diese Annalen 177, 90 (1875).

²⁾ Diese Annalen 286, 380 (1895).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 9, 969 (1876).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4368 (1909).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 2, 330 (1869).

⁶⁾ Ztschr. f. Chem. 1869, 294.

Schwefelsäure ausgeführten Sulfonierungen von Phenol nicht die geringste Bildung der meta-Sulfonsäure nachzuweisen war. In allen Fällen waren dagegen schon recht nennenswerte Mengen von 2.4-Disulfonsäure entstanden, obwohl doch stets einige Prozente unsulfonierten Phenols noch vorhanden waren. Es folgt hieraus, *daß die Neigung zur Bildung der Phenol-m-sulfonsäure eine geringere ist, als diejenige zur Bildung der Phenol-2,4-disulfonsäure.* Dies scheint mir deshalb besonders bemerkenswert zu sein, weil einerseits der Eintritt jedes weiteren Substituenten in den Kern im allgemeinen erhöhten Schwierigkeiten begegnet¹⁾, und weil andererseits bei der der Sulfonierung des Phenols analogen Weitersulfonierung der Benzolsulfonsäure z. B. die normal zu erwartende symmetrische Trisulfonsäure jedenfalls schwerer entsteht, als die nicht zu erwartende p-Disulfonsäure.²⁾

Darstellung und Verhalten der Phenol-m-sulfonsäure.

40 g reine m-Sulfanilsäure werden in 600 ccm Wasser unter Zusatz von 28 g Schwefelsäure heiß gelöst. Der nach dem Abkühlen noch gut durchzuschüttelnde Krystallbrei wird bei 15—20° mit einer 10 prozentigen Lösung von Natriumnitrit (ber. 15,9 g) in bekannter Weise diazotiert. Die dabei erhaltene klare Lösung, die jetzt ziemlich genau einem Gehalt von 5 Proz. Sulfanilsäure entspricht und 2 Proz. freie Schwefelsäure enthält, wird im Wasserbade umgekocht und nach Verschwinden der Diazoverbindung noch mindestens eine Stunde lang weiter erhitzt. Dann wird mit Bleicarbonat gegen Congo neutralisiert, abfiltriert und zur Trockne verdampft.

Das so erhaltene, rohe *Mononatriumsalz der Phenol-m-sulfonsäure* ist von dunkelbrauner Farbe. Einige Versuche, die Umkochung in stärkerer, d. h. in 5 oder 10 pro-

¹⁾ Vgl. meine Abhandlung: „Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern“ S. 14 u. 96 (Leipzig 1909, Joh. Ambros. Barth).

²⁾ Vgl. Rob. Behrend u. Mertelsmann, diese Annalen 378, 352 (1911); Holleman, Zentralblatt 1911, I. 479.

zentiger Schwefelsäure auszuführen, lieferten auch bei einer nur 2 Proz. Sulfanilsäure entsprechenden Konzentration keine wesentlich besseren Resultate.

Seiner Leichtlöslichkeit halber ist das Natriumsalz zu einer Reinigung der Säure nicht sonderlich geeignet. Man übergießt es deshalb in vollkommen trockenem und gepulvertem Zustande mit etwa 100 ccm Alkohol, denen 12—13 g Schwefelsäure (ber. 11,3 g) zugesetzt worden sind, und erwärmt gelinde. Sobald das bis auf wenige Prozente dabei sich ausscheidende Natriumsulfat eine derb krystallinische Form angenommen hat, wird abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen. Die Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Bleicarbonat gegen Congo neutral gemacht und mit Magnesiumsulfat umgesetzt. Nach starkem Eindampfen krystallisiert schließlich die Phenol-m-sulfonsäure als Monomagnesiumsalz aus, das durch Umkrystallisieren vollkommen rein zu erhalten ist. Ganz farblos konnte ich das Salz bis jetzt allerdings nicht bekommen. Im günstigsten Falle besaß es eine noch etwa strohgelbe Färbung, die auch durch ein Kochen der Lösung mit Knochenkohle nicht wegzubringen war.

Dieses *Monomagnesiumsalz der Phenol-m-sulfonsäure* erwies sich als vollkommen stickstofffrei. Es besaß die Löslichkeitszahl¹⁾ 1,190 und stellte strahlig verwachsene, oft mehrere Zentimeter lange, aber sehr dünne und zerbrechliche Krystallblätter dar. Es enthielt 6 Mol. Krystallwasser, die glatt bei 110—120° weggingen.

- I. 0,3005 g gaben 0,0253 MgO.
- II. 0,3315 g „ 0,0282 MgO.
- III. 1,5117 g verloren 0,3430 H₂O.
- IV. 1,0152 g „ 0,2303 H₂O.
- V. 0,3947 g gaben 0,3862 BaSO₄.²⁾

¹⁾ D. h. das spez. Gew. der bei 15—20° gesättigten wäßrigen Lösung; zu bestimmen nach mindestens 12 stündigem Stehen einer warm gesättigten Lösung.

²⁾ Nach dem Schmelzen mit Na₂O₂.

	Ber. für			Gef.		
	$[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}\cdot\text{SO}_3]_2\text{Mg} + 6\text{H}_2\text{O}$ (478,64)	I	II	III	IV	V
Mg	5,08	5,08	5,13	—	—	—
H ₂ O	22,59	—	—	22,69	22,69	—
S	13,40	—	—	—	—	13,44

Ferner brauchten 0,2276 g Substanz zur dreifachen Bromierung nach der von mir zur Abspaltung etwaiger ortho- oder para-ständiger Sulfoxygruppen gegebenen Vorschrift (a. a. O.) bis zum bleibenden Bromüberschusse 15,1 ccm einer wäßrigen Lösung von 1,1 Proz. Kaliumbromat und 5 Proz. Kaliumbromid [ber. ohne Bromüberschuß 14,5 ccm]. Da selbst ein noch erheblich größerer Bromüberschuß auch bei längerem Stehen keinerlei Abspaltung von Schwefelsäure, noch Bildung irgend einer sonstigen Ausscheidung bewirkte, so dürfte die erwähnte Vorschrift zum Nachweise ortho- oder para-ständiger Sulfoxygruppen bei Phenolsulfonsäuren neben meta-ständigen solchen Gruppen in der Tat geeignet sein.

In ähnlicher Weise wie bei dem Monomagnesiumsalz der Säure suchte ich auch die Löslichkeitsverhältnisse der *Monosalze*¹⁾ von *Barium*, *Strontium*, *Calcium*, *Blei*, *Zink*, *Kupfer*, *Aluminium*, *Kalium* und *Natrium* festzustellen. Als einigermmaßen krystallisierfähig erwies sich von diesen noch weit leichter löslichen Salzen nur das *Natriumsalz*, das in breiten, zu Drusen vereinigten, sehr zerbrechlichen Blättern von der Löslichkeitszahl 1,300 erhalten wurde, sowie das *Zinksalz*, das sehr dünne und flache, seitlich meist zugespitzte Prismen mit der Löslichkeitszahl 1,240 darstellte. Zum *Bleisalz* dieser Art würde zu bemerken sein, daß auch beim längeren Stehen seiner wäßrigen Lösung keine spontane Ausscheidung eines schwer löslichen, basischeren Salzes erfolgte, wie ich es bei der isomeren ortho-Säure beobachten konnte.²⁾

Was die *Disalze der Säure* sodann anbetrifft, bei

¹⁾ Diese „SO₃H-Salze“ reagieren durchweg gegen Congo neutral, aber noch ganz schwach sauer gegen Lackmus.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3635 (1907).

denen jetzt auch das Hydroxyl an der Salzbildung sich beteiligt hat¹⁾, so suchte ich sie durch Zusatz einer entsprechenden Menge des Metallhydroxyds oder Oxyds zur Lösung des Monosalzes herzustellen. Als einigermaßen beständig erwiesen sich hiervon nur die Salze von *Barium, Strontium, Calcium, Kalium und Natrium*, doch waren sie auch nach Konzentration ihrer Lösung auf ein spez. Gew. von weit über 1,300 nicht zur Krystallisation zu bringen. Die Salze von *Magnesium, Zink, Kupfer und Aluminium* zersetzten sich, besonders bei höherer Temperatur, sehr weitgehend unter Abscheidung des Metallhydroxyds.

Besonders wichtig zur Isolierung der Säure ist noch die Existenz eines sehr schwer löslichen *basischen Bleisalzes*, mit dessen Hilfe es gelingt, sie aus jedem Gemenge herauszuholen (s. u.).

Charakteristisch für die *Phenol-m-sulfonsäure* ist es, daß sie in neutraler Lösung eine *violette Eisenchloridreaktion* gibt, die auf Säurezusatz oder beim Erwärmen wieder verschwindet. Dieses Violett, das weit stärker ist, als bei dem Phenol, ist etwa von derselben Intensität und Nuance als bei der para-Säure, und jedenfalls sehr viel schwächer, als bei der ortho-Säure.²⁾

Beim trocknen Erhitzen der drei krystallinisch zu erhaltenden Monosalze konnte ich keine unter Freiwerden von Phenol sich vollziehende Umwandlung in das Salz einer Disulfonsäure beobachten, wie es bei den Salzen der isomeren ortho- oder para-Säure ganz allgemein der Fall war.³⁾ Es überraschte mich aber, daß das bei etwa 200° rasch vorgetrocknete *Natriumsalz der meta-Säure* bei 300—310° *schmilzt, ohne sich dabei zu zersetzen*, denn ein derartiges Verhalten hatte ich bei keinem sulfonsauren Salze bis jetzt angetroffen. Das Zinksalz und das Magnesiumsalz zeigten diese Erscheinung nicht;

¹⁾ Diese OH-Salze hydrolysieren und reagieren daher alkalisch.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3631 (1907).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1413 (1910).

bei etwa 400° fingen sie an zu verkohlen, ohne vorher in einen flüssigen Zustand übergegangen zu sein.

Beizufügen wäre noch, daß ich zwei, vermutlich bei Umkochung der Diazoverbindung entstandene Nebenprodukte zu fassen vermochte. Das eine blieb beim Lösen in Alkohol (ohne Säurezusatz!) des zur Trockne verdampften, rohen Natriumsalzes in der immerhin beträchtlichen Menge von etwa 4 g (10 Proz.) in feinschuppiger Form zurück. Das andere wurde durch Zusatz des gleichen Volums Alkohol zu der sehr konz. Lösung des aus dem rohen, basischen Bleisalz (s. u.) hergestellten Dibariumsalzes in feinen Flocken abgeschieden. Beim Verkohlen roch nur das erste Nebenprodukt nach schwefliger Säure. Mit Eisenchlorid gab dieses in neutraler Lösung eine schwach schmutzigbraune Färbung, das zweite Nebenprodukt dagegen eine ziemlich intensive, veilchenblaue Färbung, wodurch sich beide scharf von der Phenol-m-sulfonsäure unterschieden.

Die Abscheidung des basischen Bleisalzes.¹⁾

Dieses sehr schwer lösliche Salz fällt schon auf Zusatz von Bleiessig zur Lösung eines der phenolsulfonsauren Salze aus, aber nur sehr unvollkommen, da Acetate, also auch Bleiessig, es wieder zu lösen vermögen. Eine fast quantitative Abscheidung der aus 40 g m-Sulfanilsäure gebildeten Phenol-m-sulfonsäure gelang mir stets dadurch, daß ich die rohe Natriumsalzlösung mit $\frac{1}{2}$ Mol. Bleiacetat²⁾ (44 g) und $1\frac{1}{2}$ Mol. reinen, angeschlammten Bleihydroxyds (aus Bleiacetat) bei einer Gesamtflüssigkeitsmenge von mindestens 1200 ccm im Wasserbade unter häufigem Umschütteln etwa 1 Stunde lang erhitzte. Das in sehr voluminösem Zustande erst abgeschiedene Salz nahm hierbei eine etwas derbere Form an. Nach

¹⁾ Diese Vorschrift dürfte einer allgemeineren Anwendung fähig sein.

²⁾ Dieser Zusatz war zur glatten Bildung des basischen Salzes absolut erforderlich.

dem Erkalten wurde abgesaugt und bis zum spez. Gew. 1,005 des Ablaufs gewaschen. Durch Zusatz von Schwefelsäure ließ dieses basische Salz sich sehr leicht in das leicht lösliche Monobleisalz und damit in jedes beliebige andere Salz umwandeln.

Sollte die Phenol-m-sulfonsäure aus einer Lösung von unbekanntem Gehalte abgeschieden werden, so wurden zuerst die etwa vorhandenen störenden Fremdmetalle mit Soda ausgefällt, worauf nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure auch die etwa vorhandene Schwefelsäure mit Bleinitrat entfernt wurde. Der genügende Zusatz von Bleiacetat, Bleihydroxyd oder Wasser wurde daran erkannt, daß das Filtrat einer nach frühestens $\frac{1}{4}$ Std. entnommenen und abgekühlten Probe weder mit Bleiacetat, noch mit Bleiessig einen Niederschlag gab, und daß auch beim Verdünnen mit Wasser eine kaum nennenswerte Trübung nur erfolgte.

Die Trennung der Phenol-m-sulfonsäure von den bei der direkten Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol entstehenden Sulfonsäuren.

Folgende Reaktionsgemische wurden auf die Anwesenheit von etwa gebildeter Phenol-m-sulfonsäure untersucht:

- | | | | |
|---|-----------------------------|---|--|
| I. 1 kg reines Phenol + $1\frac{1}{2}$ kg 100 pro- | | } Hauptprodukt etwa
40 Proz. ortho-Säure und
60 Proz. para-Säure. | |
| zentiger Schwefelsäure 6 Std. bei 15 | | | |
| bis 20° gerührt: | | | |
| II. je 200 g reines Phenol + 230 g 100 prozentiger Schwefelsäure, | | | |
| a) 6 Std. bei 90—100° gerührt | } Hauptprodukt je | | |
| b) 20 „ „ 90—100° „ | } mindestens 90 Proz. para- | | |
| c) 100 „ „ 90—100° „ | } Säure. | | |

Zur Abscheidung der Hauptmenge para-Säure wurde das Reaktionsgemisch zuerst mit Strontiumcarbonat in eine Lösung der gegen Congo neutral reagierenden SO_3H -Strontiumsalze verwandelt. Nach entsprechendem Eindampfen kam beim Erkalten nur das Salz der *para-Säure* in schönen, körnigen Krystallen heraus. Dasselbe ist mindestens ebenso charakteristisch, wie das zu Tren-

nungen früher ausschließlich von mir benutzte Magnesiumsalz.¹⁾ Die auf Tuch abgesaugten Krystalle wurden vorsichtig bis zum spez. Gew. 1,185 des Ablaufs (Löslichkeitszahl des Salzes 1,180) gewaschen, worauf von neuem eingedampft wurde, bis das spez. Gew. der Mutterlauge ungefähr 1,350 erreicht hatte.

Aus der mit dem letzten Waschwasser vereinigten Mutterlauge ließen sich nach Umwandlung in eine Lösung der SO_3H -Bariumsalze in allen Versuchsfällen einige Procente von 2,4-Disulfonsäure, sowie bei Versuch I die Hauptmenge der ortho-Säure in der früher schon von mir beschriebenen Weise (a. a. O.) isolieren.

Die hierbei abfallende Mutterlauge wurde auf ein spez. Gew. von 1,10 gebracht und heiß mit soviel Bariumhydroxyd versetzt, daß beim Erkalten einer abfiltrierten Probe ein Teil davon wieder auskrystallisierte. Der entstandene, schmierige Niederschlag von OH -Bariumsalzen²⁾ wurde noch heiß abgesaugt und bis zum spez. Gew. 1,06 bis 1,08 des Ablaufs gewaschen. Beim Eindampfen des Ablaufs schied sich eine weitere Menge aus, und sobald nach einer Konzentration auf ein spez. Gew. von 1,20 bis 1,25, trotz Überschusses von Bariumhydroxyd, nicht mehr sehr viel herausgekommen war, wurde ein gleiches Volum Alkohol zugesetzt. Nach mehreren Stunden wurde abgesaugt und mit 50 prozentigem Alkohol gewaschen. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Ablauf in derselben Weise noch einmal behandelt.

¹⁾ Dieses Magnesiumsalz mußte in dem vorliegenden Falle vermieden werden, weil die dabei resultierende Mutterlauge auch mit sehr viel Bariumhydroxyd nicht mehr glatt in eine Lösung der Bariumsalze umzuwandeln gewesen sein würde.

²⁾ Nach neueren Feststellungen beträgt die Löslichkeitszahl eines solchen Salzes der ortho-Säure 1,007, der para-Säure 1,020 und der Disulfonsäure 1,035. Auf Zusatz eines gleichen Volums Alkohol zu den gesättigten Lösungen wurde bei allen diesen Salzen eine relativ beträchtliche Menge davon ausgefällt, während im Falle der meta-Säure auch unter diesen Umständen stets alles in Lösung blieb.

Die nun resultierende Mutterlauge enthielt die gesamte, etwa vorhanden gewesene meta-Säure, wie durch die entsprechende Aufarbeitung eines künstlichen Gemisches aus je 10 g der rohen Bariumsalze der drei isomeren Phenolsulfonsäuren bestätigt worden ist. Es gelang mir hierbei die meta-Säure schließlich in Form ihres Monomagnesiumsalzes in sofort fast vollkommen reinem Zustande (Verhalten gegen Brom!) und, trotz der hohen Löslichkeit des Salzes, mit recht guter Ausbeute zu isolieren.

Der Sulfonsäuregehalt der im Falle der obigen vier Reaktionsgemenge zuletzt resultierenden Mutterlaugen entsprach einer Menge, die durchweg zwischen 0,1 bis 0,4 Proz. des verarbeiteten Phenols lag. Ein Zusatz von Brom bewirkte in allen Fällen eine reichliche Bildung von Schwefelsäure und Tribromphenol, was auf das Vorhandensein noch erheblicher Mengen von ortho- oder para-Sulfonsäuren hinwies. Da ich auch nach entsprechender Umwandlung dieser Mutterlaugen in eine Lösung der Magnesiumsalze und dem Eindampfen bis auf nur wenige Tropfen nicht ein einziges Kryställchen des meta-Salzes erhalten konnte, so dürfte bei keinem der angestellten Versuche eine praktisch irgendwie in Betracht kommende Menge von meta-Säure gebildet worden sein.¹⁾

Zum Schlusse möchte ich Herrn Diplomingenieur Eugen Renschler, der mir bei einem Teile dieser Untersuchungen sehr hilfreiche Dienste geleistet hatte, auch an dieser Stelle meinen besten Dank hierfür abstat-
ten.

¹⁾ In den letzten Mutterlaugen befand sich übrigens stets noch ein ätherlösliches Produkt mit schwach roter Eisenchloridreaktion, das besonders beim Ansäuern der stark konz. Lösung in feinen Nadelchen herauskam (Sulfon?).

Waldensche Umkehrung und Substitutionsvorgang;

von *Emil Fischer*.

[**Mitteilung** aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 14. März 1911.)

Der von Herrn P. Walden¹⁾ entdeckte Wechsel der Konfiguration bei der Substitution am asymmetrischen Kohlenstoff ist von mir seit einigen Jahren experimentell behandelt worden in der Hoffnung, dadurch einen neuen Einblick in das Wesen der Substitutionsvorgänge zu erhalten.²⁾

Dem Kreisprozesse, den Walden zwischen aktiver Äpfelsäure und Halogenbernsteinsäure entdeckte, konnte ich einen zweiten zwischen α -Aminosäure und α -Halogen-säure an die Seite stellen. Ferner konnte ich den Nachweis liefern, daß dieselbe Substitutionsreaktion optisch verschieden verlaufen kann, wenn kleine Veränderungen an den mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen vorgenommen werden.

Da diese Resultate für die Beurteilung der Waldenschen Umkehrung besonders wichtig scheinen, so stelle ich sie hier zusammen.

1. *Einwirkung von Nitrosylbromid*. Sie ist optisch verschieden bei den α -Aminosäuren und ihren Estern, z. B.



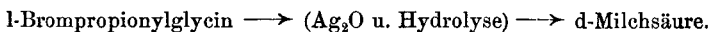
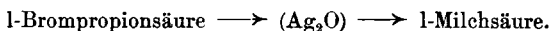
Derselbe Unterschied zwischen freier Aminosäure

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 133 (1896); 30, 2795 u. 3146 (1897); 32, 1833 u. 1855 (1899).

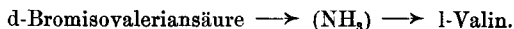
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 489 u. 1051 (1907); 41, 889 u. 2891 (1908); 42, 1219 (1909); 43, 2020 (1910).

und ihrem Ester wurde gefunden bei dem Leucin¹⁾, der Asparaginsäure²⁾ und dem Phenylalanin.³⁾

2. *Wirkung von Silberoxyd auf α -Halogenfettsäuren.* Das Produkt ist optisch verschieden, je nachdem Silberoxyd auf die freie Halogenfettsäure oder ihre Kombination mit Glykokoll einwirkt⁴⁾, z. B.



3. *Wirkung von Ammoniak.* Sie verläuft in den meisten Fällen optisch in dem gleichen Sinne bei den α -Halogenfettsäuren oder ihren Estern und ihren Kupplungsprodukten mit Glykokoll. Eine wichtige Ausnahme zeigt sich aber bei der α -Bromisovaleriansäure.⁵⁾



4. Bezüglich der *Wirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Oxysäuren* glaubt McKenzie ebenfalls eine solche Umkehrung, wenn auch nicht sicher festgestellt, so doch wahrscheinlich gemacht zu haben.⁶⁾

Hierhin gehört vielleicht auch die Wirkung von PCl_5 und PBr_5 auf l- α -Oxybuttersäureisobutylester.⁷⁾ Im ersten Falle entsteht der linksdrehende α -Chlorbuttersäureisobutylester ($[\alpha]_D - 10,5^\circ$) und im zweiten der rechtsdrehende α -Brombuttersäureisobutylester ($[\alpha]_D + 6,7$). Da im allgemeinen Chlor- und Bromverbindungen im gleichen Sinne drehen, so liegt die Vermutung nahe, daß die beiden Ester verschiedene Konfiguration haben. Um das

¹⁾ E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 502 (1907).

²⁾ E. Fischer u. K. Raske, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1052 (1907).

³⁾ E. Fischer u. W. Schoeller, diese Annalen 357, 11 u. 14 (1907).

⁴⁾ E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 494 (1907).

⁵⁾ E. Fischer u. H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 889 u. 2891 (1908).

⁶⁾ McKenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. 97, 1356 (1910).

⁷⁾ Guye u. Jordan, Bull. soc. chim. [3] 15, 495 (1896).

zu prüfen, müßte man die Halogenverbindungen in die Oxyssäuren zurückverwandeln.

Daß dieselbe Umwandlung in optisch verschiedenem Sinne verlaufen kann, je nach dem Agens, durch welches sie bewirkt wird, hat zuerst Walden festgestellt, denn er erhielt bei der Zersetzung von d-Chlorbernsteinsäure durch Silberoxyd d-Äpfelsäure und durch Kalilauge l-Äpfelsäure, und denselben Unterschied fand er noch bei einer ganzen Reihe anderer Basen. Für diesen von Walden behandelten Fall liegen jetzt zahlreiche Analogien vor.¹⁾

Allerdings sind auch Ausnahmen beobachtet worden. So wirken Silberoxyd und Alkali optisch im gleichen Sinne bei der α -Bromisovaleriansäure.²⁾

Ein neues Beispiel für die verschiedene Wirkung ähnlicher Agenzien ist in jüngster Zeit von A. McKenzie und G. W. Clough beschrieben worden.³⁾ Sie fanden, daß die l- α -Hydroxy- α -phenylpropionsäure durch Thionylchlorid in l- α -Chlor- α -phenylpropionsäure und durch Phosphorpentachlorid in den Antipoden d- α -Chlor- α -phenylpropionsäure verwandelt werden kann.

Nach den Versuchen von McKenzie ist es für den Eintritt der Umkehrung auch gleichgültig, ob die substituierende Gruppe sekundär oder tertiär an den asymmetrischen Kohlenstoff gebunden ist.

Die einzige Substitution, für die eine Umkehrung bisher nicht sicher nachgewiesen werden konnte, ist der Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl bei der Einwirkung der salpetrigen Säure. Aber Anzeichen für die Möglichkeit einer solchen Umkehrung liegen doch vor

¹⁾ P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1833 (1899); Purdie u. Williamson, Journ. chem. Soc. **69**, 837 (1896); E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 493 (1907). — McKenzie u. Clough, Journ. chem. Soc. **95**, 777 (1909). — O. Lutz, Zeitschr. für physik. Chem. **70**, 256 (1910).

²⁾ E. Fischer und H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2893 (1908).

³⁾ Journ. chem. Soc. **97**, 2564 (1910).

bei der Umwandlung des l-Valins in die aktive Oxyisovaleriansäure.¹⁾

Die bisher besprochenen Beobachtungen beziehen sich sämtlich auf α -substituierte Säuren. Viel dürftiger ist das experimentelle Material bei den β -Derivaten, weil sie schwerer zugänglich sind und auch im allgemeinen nicht die glatten Umwandlungen der α -Derivate zeigen.

Bei der Überführung der l- β -Oxybuttersäure in rechtsdrehende β -Chlorbuttersäure und deren Rückverwandlung in die Oxybuttersäure durch Silberoxyd oder Wasser konnte keine Umkehrung der Konfiguration nachgewiesen werden²⁾, und zu demselben Resultat hat die gleiche Behandlung der β -Phenyl- β -oxypropionsäure geführt.³⁾

Dagegen scheint bei der β -Aminobuttersäure eine solche Umkehrung möglich zu sein, denn nach den Beobachtungen von H. Scheibler und mir, die demnächst publiziert werden sollen, ist die durch salpetrige Säure entstehende Oxysäure optisch verschieden von derjenigen, die man bei der Umwandlung der Aminosäure in Chlorbuttersäure durch Nitrosylchlorid und deren spätere Verwandlung in Oxysäure erhält.

Wie man sieht, sind die Beobachtungen in mancher Beziehung lückenhaft. Sie beschränken sich auf Derivate von Säuren, und es ist gewiß sehr wünschenswert, daß man sie bald auf andere Substanzen ohne Carboxyl bzw. seine Variationen überträgt. Trotzdem glaube ich nicht, daß das Bild der Waldenschen Umkehrung dadurch noch wesentlich verändert wird. Sie scheint mir ein allgemeiner Vorgang zu sein, der mit dem Wesen des Substitutionsvorgangs aufs engste verknüpft ist. Ich

¹⁾ E. Fischer u. H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2894 (1908).

²⁾ E. Fischer u. H. Scheibler, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1219 (1909).

³⁾ McKenzie u. Humphries, Journ. chem. Soc. **97**, 121 (1910).

glaube also, daß bei jeder Substitution am Kohlenstoffatom die neue Gruppe nicht an die Stelle der abzulösenden zu treten braucht, sondern ebensogut eine andere Stellung einnehmen kann. Verfolgen läßt sich das natürlich nur beim asymmetrischen Kohlenstoffatom. Mit anderen Worten: Ich bin der Meinung, daß die Waldensche Umkehrung nicht als Umlagerung im gewöhnlichen Sinne aufgefaßt werden darf, sondern ein normaler Vorgang ist und im allgemeinen ebenso leicht erfolgen kann, wie ihr Gegenteil.

Ob die Konfiguration bei der Substitution die gleiche bleibt oder verändert wird, oder ob Racemisierung eintritt, ist einerseits durch das Wesen der benutzten Reaktion und andererseits durch die Natur der anderen am Kohlenstoff haftenden Gruppen bedingt.

Da optische Antipoden den gleichen Energieinhalt und mithin die gleiche Stabilität besitzen, so ist vom energetischen Standpunkt aus für die Entstehung der beiden Antipoden die gleiche Wahrscheinlichkeit vorhanden. Daß die optische Aktivität erhalten bleibt, können wir uns also nur durch sterische Betrachtungen veranschaulichen.

Aber die Erscheinungen sind nur in gezwungener Weise zu vereinigen mit der üblichen Darstellung der Konfiguration eines asymmetrischen Moleküls durch die sterischen Modelle des Kohlenstoffatoms von Kekulé, van't Hoff usw. mit den vier gerichteten Valenzen. Zweifelsohne haben diese Modelle unserer Wissenschaft große Dienste geleistet, da sie nicht allein für die optische Isomerie, sondern auch für die Isomerie der ungesättigten und cyclischen Substanzen, kurzum für die ganze stereochemische Statik, wie Werner es nennt, ein sehr bequemes Bild geben. Ich glaube deshalb auch, daß sie für diesen Zweck noch lange im Gebrauch bleiben werden.

Dagegen ergibt sich schon eine kleine Schwierigkeit bei der Interpretation der Racemisierung, da sie am

starren Modell nur durch Springen eines Substituenten von einem Valenzort zum anderen dargestellt werden kann.

Man hat sich aber damit abgefunden durch die Annahme, daß die intramolekularen Schwingungen der Substituenten namentlich bei höherer Temperatur genügen, diesen Platzwechsel zu bewirken, der schließlich zu dem Endgleichgewicht des racemischen Zustandes führt.

In ähnlicher Weise hat man sich wohl auch die in einzelnen Fällen schon lange bekannte Racemisierung bei der Substitution, z. B. beim Ersatz des Hydroxyls durch Halogen gedacht, indem man annahm, daß durch den Substitutionsvorgang selbst eine starke Erschütterung des Moleküls stattfindet.

Aber diese Vorstellung genügt nicht mehr für die Interpretation der Waldenschen Umkehrung, denn es ist schwer einzusehen, warum das Springen eines Substituenten nur einseitig stattfinden soll, wie es die Verwandlung eines aktiven Körpers in den Antipoden verlangen würde.

Die Schwierigkeit läßt sich meines Erachtens auf zweierlei Weise vermeiden. Entweder man verzichtet ganz auf den Gebrauch der Modelle und begnügt sich mit dem allgemeinen Begriff der *Asymmetrie* der Kohlenstoffverbindungen, wie ihn Le Bel entwickelt hat¹⁾, oder man ersetzt die starren Modelle durch ein bewegliches, wie es meines Wissens zuerst A. Werner getan hat.²⁾

An Stelle der gerichteten Valenzen denkt sich Werner die Affinität als eine Kraft, die vom Zentrum des kugelförmig angenommenen Atoms nach allen Teilen der Oberfläche wirkt.

Diese Vorstellung, die vor der Stereochemie wohl sehr verbreitet war, läßt sich, wie Werner ausführlich gezeigt hat, durch Zufügung einiger plausiblen Spezialhypothesen auch mit den bekannten Postulaten der Stereochemie vereinigen.

¹⁾ Bull. Soc. chim (2) **22**, 337 (1874).

²⁾ Vgl. Lehrbuch d. Stereochemie S. 15 (1904).

An dieses Bild möchte ich nun anknüpfen, um den Substitutionsvorgang, entsprechend den erweiterten tatsächlichen Kenntnissen zu veranschaulichen.

Wie schon Kekulé dargelegt hat, geht der Substitution wahrscheinlich eine Addition der aufeinander wirkenden Moleküle voraus, und durch Zerfall der Additionsverbindung entsteht das Substitutionsprodukt.

Diese Annahme ist besonders von A. Michael befürwortet worden, und ich halte sie, wie schon früher¹⁾ betont wurde, in der Mehrzahl der Fälle für die wahrscheinlichste.

Bei dem Zerfall von solchen Additionsverbindungen (Polymolekülen) findet nun, wie ich mir vorstelle, eine neue sterische Anordnung der Substituenten am Kohlenstoffatom statt. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten. Der neue Substituent tritt entweder an die gleiche Stelle, die die abgelöste Gruppe einnahm, oder an eine andere Stelle. Im zweiten Falle haben wir beim asymmetrischen Kohlenstoffatom eine Waldensche Umkehrung. Beide Fälle können auch gleichzeitig eintreten. Das bedeutet Racemisation und diese kann wiederum partiell oder vollständig sein. Auch das entspricht der Erfahrung, denn bei allen Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom wird ein Teil des Produktes racemisiert. So weit die bisherigen Beobachtungen ein Urteil erlauben, wird die Racemisierung besonders durch die Nachbarschaft eines Phenyls²⁾ gefördert; sie findet hier auch in hohem Maße statt bei Reaktionen, die sonst ohne wesentliche Racemisierung verlaufen, z. B. bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf α -Aminosäuren. Allerdings darf man nicht vergessen, daß die Racemisierung auch sekundär durch den Einfluß der verwendeten Agenzien herbeigeführt werden kann. Bekannt ist diese Wirkung für die starken Halogenwasserstoffsäuren bei den aktiven α -Ha-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 495 (1907).

²⁾ E. Fischer und O. Weichhold, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1294 (1908), McKenzieu. Clough, Journ. chem. Soc. **93**, 811 (1908).

logencarbonsäuren, und wohl das merkwürdigste Beispiel dafür habe ich bei der Synthese des optisch aktiven α -Trimethylaminopropionsäureesters aus d - α -Brompropionsäureester und Trimethylamin beobachtet; denn dieses Produkt wird schon in kalter alkoholischer Lösung durch das überschüssige Trimethylamin im Laufe mehrerer Stunden fast vollständig racemisiert.¹⁾

Aber die Fälle, bei denen die Racemisation ausschließlich oder doch größtenteils sekundär erfolgt, halte ich für die selteneren. Die teilweise Racemisierung, die man tatsächlich beobachtet, dürfte der Hauptsache nach meist unmittelbar bei dem Substitutionsprozeß eintreten.

Um die eben entwickelten Anschauungen bequemer darzustellen, benutze ich folgendes Modell: Als Kohlenstoffatom dient eine kleine Holzkugel, die mit Kratzbürsten überzogen ist. Die Substituenten werden durch verschieden gefärbte, hohle Celluloidkugeln dargestellt. Sie sind durch einen Holzstift auf einer Korkplatte befestigt, welche ebenfalls mit Kratzbürsten versehen ist. Dadurch lassen sich die Substituenten an jeder Stelle des Kohlenstoffatoms bequem ansetzen und wieder ablösen. Wenn die Haftflächen so groß sind, daß sie den Hauptteil der Kugeloberfläche des Kohlenstoffatoms in Anspruch nehmen, so ist einer willkürlichen Veränderung der sterischen Anordnung vorgebeugt. Wohl aber kann man sich denken, daß alle 4 Substituenten sich gleichzeitig und im selben Sinne auf der Kugeloberfläche des Kohlenstoffs verschieben oder daß die einzelnen Substituenten um eine Gleichgewichtslage verschiedenartige Bewegungen ausführen. Solche Betrachtungen, wie sie ausführlich von Knoevenagel angestellt wurden, sind jedoch für die hier behandelte Frage ohne Bedeutung und scheinen mir auch im allgemeinen noch verfrüht.

Die Bildung von Additionsverbindungen durch sogenannte Nebenvalenzen läßt sich am Modell darstellen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 5007 (1907).

durch das in Fig. II wiedergegebene aus Korkplatten nebst Bürsten und einem Holzstab konstruierte Gerüst. Mit der einen Bürste wird das Gerüst noch an den Kohlenstoff angeheftet. Auf der gegenüberstehenden Bürstenfläche läßt sich das zu addierende Molekül anheften.

Als Beispiel wähle ich die Verwandlung einer aktiven α -Brompropionsäure in die entsprechende aktive Amino-

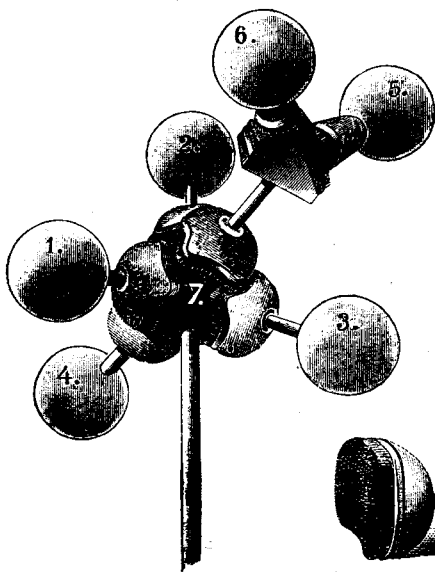


Fig. I.

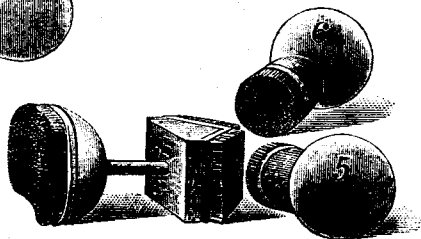


Fig. II.

säure durch flüssiges Ammoniak. Der Einfachheit halber nehme ich an, daß die Additionsverbindung aus 1 Mol. α -brompropionsaurem Ammoniak und 1 Mol. Ammoniak besteht. Das Schema dafür ist in Fig. I dargestellt. Die Kugeln 1, 2, 3, 4 bezeichnen die vier am asymmetrischen Kohlenstoff haftenden Gruppen H, Br, CH_3 und COONH_4 . Die Kugeln 5 und 6 bedeuten die beiden für den Substitutionsvorgang in Betracht kommenden Teile des Ammoniaks, H und NH_2 . Sie sind durch eine Nebenvalenz an den Kohlenstoff geheftet. Fig. II zeigt deut-

licher die Anordnung der Additionsgruppe. Ich hebe übrigens hervor, daß die Anheftung des NH_3 an den Kohlenstoff keine notwendige Bedingung der ganzen Betrachtung ist, sondern nur der Einfachheit halber angenommen wird.

Wenn nun das Halogen vom Kohlenstoff abgelöst wird und in die ionisierte Form übergeht, so kann an seine Stelle entweder das Amid treten, wodurch die Konfiguration nicht geändert wird, oder es tritt einer der drei anderen Substituenten an die Stelle des Halogens und überläßt dafür seinen Platz dem Amid. In dem letzteren Falle ist die Waldensche Umkehrung geschehen. Wenn endlich beide Prozesse gleichzeitig stattfinden, so erfolgt vollständige oder teilweise Racemisation.

Sollte das Additionsprodukt nicht aus gleichen Molekülen der angewandten Substanz, sondern in anderem Verhältnis gebildet sein, z. B. aus 1 Mol. bromfettsaurem Salz und 2 Mol. Ammoniak, so würde das an der Betrachtung nichts Wesentliches ändern.

Will man den Zerfall der Additionsverbindung in der früher üblichen Art so darstellen, daß Aminosäure und Salzsäure entstehen, so wird auch dadurch meine Betrachtung nicht geändert. Endlich bleibt noch die Möglichkeit, die Abspaltung von Salzsäure durch Verbindung des Halogens mit dem am Kohlenstoff haftenden Wasserstoff zu deuten, wobei die Asymmetrie dadurch erhalten bleiben könnte, daß sofort die entstehenden Lücken durch die Teile des schon gebundenen Ammoniaks asymmetrisch ausgefüllt würden. Aber diese Vorstellung halte ich nicht für richtig, denn sie versagt für die Fälle, wo das Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff mehr gebunden enthält.

So wird z. B. die Diäthylbromessigsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CBrCOOH}$ nach den Beobachtungen von K. W. Rosenmund¹⁾ gerade so wie die anderen α -Bromfettsäuren

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4470 (1909).

durch methylalkoholisches Ammoniak in die entsprechende α -Aminosäure $(C_2H_5)_2C(NH_2).COOH$ verwandelt. Selbstverständlich steht dieses Resultat auch in Widerspruch mit der von Herrn Nef so hartnäckig verfochtenen Methylentheorie, auf die ich am Schlusse dieser Abhandlung zurückkommen werde.

Obige Interpretation der Bildung von aktiven Aminosäuren aus den Halogenverbindungen läßt sich mit kleinen Variationen auf andere Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom ausdehnen. So weit ich sehen kann, steht sie mit keiner bisherigen tatsächlichen Beobachtung in Widerspruch.

Leider ist das experimentelle Material in bezug auf die der Substitution vorausgehende Bildung von Additionsverbindungen noch sehr dürftig. In einem Falle, bei der Verwandlung der Asparaginsäure und ihres Esters durch Nitrosylbromid, ist es zwar geglückt, als Zwischenprodukte Dibromide der salzsauren Asparaginsäure bzw. ihres Esters zu isolieren¹⁾, aber damit ist nur ein Teil des wirklichen Vorgangs bekannt, denn es werden sicherlich bei der nachträglichen Einwirkung von Nitrosylbromid noch weitere Zwischenprodukte gebildet, deren Isolierung bisher in keinem Fall gelungen ist.

Es wäre gewiß sehr wünschenswert, die Entstehung derartiger unbeständiger Körper auf andere bequemere Art nachweisen zu können. Und man darf vielleicht hoffen, durch die sogenannte thermische Analyse, die in der anorganischen Chemie so gute Dienste geleistet hat, und die auch bereits von Ph. Guye und seinen Schülern sowie von J. Schmidlin für die organische Chemie nutzbar gemacht wurde, wertvolle Andeutungen zu erhalten. Möglicherweise läßt sie sich mit der optischen Verfolgung der Vorgänge verbinden. Am sympathischsten wären mir allerdings neue Methoden, die auch eine Isolierung und scharfe Charakterisierung der Zwischen-

¹⁾ E. Fischer u. K. Raske, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1056 (1907).

produkte gestatten. Aber das ist ein alter, schon von Kekulé geäußelter Wunsch, dessen Erfüllung wohl nicht so bald in weitem Umfange erwartet werden darf.

Eine zweite beklagenswerte Lücke in unserem tatsächlichen Wissen ist folgende:

Da zum Nachweis einer Waldenschen Umkehrung stets zwei verschiedene Substitutionen notwendig sind, bleibt es unentschieden, bei welchem Vorgang der Wechsel der Konfiguration erfolgt. Bisher ist es in keinem Falle möglich gewesen, diese Frage mit voller Sicherheit zu beantworten, denn alle von P. Walden und von mir für diese Zwecke vorgebrachten Gründe erweisen sich bei kritischer Prüfung als nicht streng gültig.

Noch weniger läßt sich für neue Fälle der Eintritt des Konfigurationswechsels voraussagen. Die Verhältnisse sind hier noch verwickelter, als bei der viel diskutierten strukturechemischen Frage, in welcher Stellung die Substitution bei den Benzolderivaten stattfindet. Infolgedessen sind alle Schlüsse, die man bisher über die Konfiguration optisch aktiver Substanzen aus Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom gezogen hat, unsicher, und meine früher gehegte Hoffnung, daß es bald gelingen werde, ein einheitliches sterisches System aller dieser Substanzen aufstellen zu können, ist dadurch sehr verringert worden.

Erst bei großer Vermehrung des Beobachtungsmaterials darf man hoffen, allmählich zu bestimmten Regeln zu gelangen. Wie weit dabei das Drehungsvermögen als Wegweiser dienen kann, läßt sich noch nicht sagen.

Durch diese Erfahrungen erklären sich meines Erachtens auch die Mißerfolge, welche J. Wislicenus bei den Konfigurationsbestimmungen der ungesättigten Verbindungen und der daraus durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff entstehenden gesättigten Körper gehabt hat; denn der Übergang einer ungesättigten Verbindung in eine gesättigte kann in sterischer Be-

ziehung dem Substitutionsprozeß am asymmetrischen Kohlenstoffatom verglichen werden.

Wenn z. B. bei der Addition von Brom an Fumarsäure die beiden inaktiven Dibrombernsteinsäuren $\text{COOH.CHBr.CHBr.COOH}$ in ungleichem Verhältnis entstehen, so entspricht das nach meiner Auffassung der partiellen Racemisierung bei der Substitution an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom einer aktiven Substanz. Welche Konfiguration jede der beiden Bromverbindungen hat, kann deshalb aus den Beziehungen zur Fumarsäure nicht geschlossen werden, aber ebensowenig aus den Beziehungen zur Trauben- bzw. Mesoweinsäure; denn beim Austausch des Halogens durch Hydroxyl kann natürlich auch wieder ein Wechsel der Konfiguration eintreten.

A. Werner und J. H. van't Hoff¹⁾ haben die Vermutung ausgesprochen, daß beim Übergang der ungesättigten zu den gesättigten Verbindungen nur bei Anlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff Unregelmäßigkeiten auftreten, daß dagegen die Anlagerung von Hydroxylen bei der Oxydation mit Permanganat keine Isomeren liefere. Der Übergang von Fumar- und Maleinsäure in Trauben- bzw. Mesoweinsäure scheint in der Tat ganz einheitlich zu verlaufen und wird bekanntlich als eine schöne Bestätigung der sterischen Formel von Fumar- und Maleinsäure angesehen.

Trotzdem möchte ich nach meinen jetzigen Erfahrungen davor warnen, diesen Fall zu verallgemeinern und bei der Anlagerung von Hydroxylen stets einen normalen, d. h. ohne Konfigurationswechsel stattfindenden Prozeß anzunehmen.

Ich werde später zeigen, daß in der Terpengruppe schon Ausnahmen insofern bekannt sind, als bei der Anlagerung von Hydroxyl an Doppelbindungen die Entstehung von Isomeren sehr wahrscheinlich geworden ist.

Bei meinen eigenen Untersuchungen über die Kon-

¹⁾ Die Lagerung der Atome im Raume, 3. Auflage 1908, S. 103.

figuration der Zucker oder der zugehörigen Säuren und Alkohole habe ich instinktiv keine Reaktion benutzt, bei der eine Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfindet.

Diesem glücklichen Umstand ist es wohl zuzuschreiben, daß bisher in den sterischen Formeln der Zuckergruppe kein Widerspruch gefunden wurde. Aus demselben Grunde halte ich die Schlüsse, die Raske und ich¹⁾ in bezug auf die sterischen Beziehungen zwischen den aktiven Alaninen, Serinen und Cystinen gezogen haben, für einwandfrei. Ich möchte deshalb dieses Verfahren für ähnliche Fälle dringend empfehlen. Leider versagt es dort, wo Substanzen, die am selben asymmetrischen Kohlenstoffatom verschiedene Gruppen haben, in bezug auf Konfiguration miteinander in Beziehung gebracht werden sollen.

Im Anschluß an diese Bemerkung will ich die Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom bei optisch aktiven Substanzen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffen besprechen. Entsteht hier nur ein einziges Produkt, so ist die Konfiguration entweder dieselbe oder im Sinne einer vollständigen Waldenschen Umkehrung geändert. Entsteht dagegen ein Gemisch von zwei Isomeren, die aber keine optischen Antipoden sind, so entspricht das der partiellen oder vollständigen Racemisierung von Körpern mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom.

In der Zuckergruppe ist das Material für die Beurteilung der Frage recht dürftig. Dahin gehört die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Glucosamin und Glucosaminsäure, wobei Produkte verschiedener Konfiguration entstehen. In einem Falle bildet sich die sogenannte Chitose, die durch Brom in Chitonsäure verwandelt wird, im anderen Fall entsteht Chitarsäure, die ich für stereoisomer mit der Chitonsäure halte.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3717 (1907); **41**, 893 (1908).

Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß die Ausbeute an beiden Säuren zu wünschen übrig läßt, und daß die gleichzeitige Bildung von nicht krystallisierenden Isomeren wohl möglich ist.

Einen anderen Fall bietet die Zersetzung der stereoisomeren Pentacetylglucosen durch Halogenwasserstoff. Bei Einwirkung von Jodwasserstoff in Eisessiglösung verlieren beide ein Acetyl und liefern die gleiche Acetoglodglucose.¹⁾ Ich kann zufügen, daß nach meinen neueren Beobachtungen bei Anwendung von Bromwasserstoff in Eisessig und von flüssigem Chlorwasserstoff dasselbe Resultat erzielt wurde.

Die Ausbeute ist auch hier nicht quantitativ und es wäre deshalb möglich, daß ein isomeres Produkt, welches in kleinerer Menge entstand, übersehen wurde. Jedenfalls ist aber ein Wechsel der Konfiguration vorhanden.

Andere Beispiele bietet die Terpengruppe.

Längst bekannt und in den Lehrbüchern der Stereochemie angeführt ist die von O. Wallach beobachtete gleichzeitige Bildung von α - und β -Nitrolaniliden aus demselben α -Nitrosochlorid des Limonens.

Der treffliche Kenner der Terpenliteratur, Herr F. W. Semmler, an den ich mich mit der Bitte um Auskunft wandte, hat mich noch auf eine Reihe anderer Fälle aufmerksam gemacht, von denen ich folgende hier anführe.

1. Borneol gibt mit Salzsäure oder PCl_5 ein Gemenge von Bornylchlorid und Isobornylchlorid, die sehr wahrscheinlich stereoisomer sind.

2. Bei der Oxydation von Menthen (Mentomenthen) mit Permanganat erhielt G. Wagner²⁾ neben anderen Produkten ein Glykol, das sich in einen schön krystallisierten Teil und ein flüssig bleibendes Präparat scheiden ließ. Wagner selbst hat über die Frage, ob hier 2 isomere

¹⁾ E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2535 (1910).

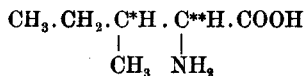
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1636 (1894).

Körper vorliegen, keine bestimmte Meinung geäußert. Sein Mitarbeiter S. Tolloczko¹⁾ betrachtet aber die beiden Formen als physikalische Isomere. Wenn diese Ansicht richtig ist, so läge hier ein interessantes Beispiel für die Bildung von 2 stereoisomeren Formen durch Anlagerung von 2 Hydroxyl an eine doppelte Kohlenstoffverbindung vor.

3. Bei der Oxydation des Camphens mit Permanganat haben Moycho und Zienkowski²⁾ außer dem schon von G. Wagner³⁾ gewonnenen Camphenglykol eine um 2 H ärmere Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ isoliert, die sie als ein Oxyoxyd mit einem Hydroxyl und einem indifferenten Sauerstoff betrachten.

Da nun das Glykol sich nicht in Oxyoxyd umwandeln läßt, da ferner aus beiden Körpern durch weitere Oxydation zwei Säuren $C_{10}H_{14}O_3$ entstehen, von denen die niedrig schmelzende in die andere umgewandelt werden kann, so ist es ziemlich wahrscheinlich, daß Camphenglykol und das Oxyoxyd durch sterisch verschiedene Anlagerung von Hydroxyl an die ungesättigte Gruppe des Camphens entstehen.

Wichtige Anhaltspunkte für das weitere Studium dieser Frage dürfte eine eingehende Bearbeitung des Isoleucins



liefern, wo das eine mit * bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom indifferente Gruppen trägt, während an dem anderen mit ** bezeichneten die veränderungslustige Aminogruppe steht. Auf die Analogie mit dem Valin habe ich schon früher gemeinschaftlich mit Scheibler⁴⁾ aufmerksam gemacht, und in der Tat hat unsere Pro-

¹⁾ Chem. Zentralblatt 1895 I, 543.

²⁾ Diese Annalen 340, 17 (1905).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2307 (1890).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 893 (1908).

gnose über sein Verhalten in bezug auf die Waldensche Umkehrung Bestätigung gefunden durch die Versuche von Abderhalden, Hirsch und Schuler¹⁾, welche die Umwandlung in die zugehörige Bromfettsäure durch Nitrosylchlorid und die Rückverwandlung der Bromverbindungen in die Aminosäure untersuchten.

Selbstverständlich muß man auch mit der Möglichkeit rechnen, daß bei Substitutionsvorgängen im lebenden Organismus, z. B. beim Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl oder umgekehrt ein Wechsel der Konfiguration erfolgt.

Um die gegenseitige Umwandlung von isomeren Äthylenderivaten wie Fumar- und Maleinsäure zu veranschaulichen, sind bekanntlich recht verschiedene Hypothesen ersonnen worden, die man in Werners Lehrbuch der Stereochemie zusammengestellt findet.

Nach meinem Dafürhalten erinnern diese Reaktionen in mancher Beziehung an die Erscheinungen bei dem Konfigurationswechsel optisch aktiver Substanzen. Das gilt besonders für diejenigen Umwandlungen der ungesättigten Körper, die durch katalytisch wirkende Agenzien hervorgerufen werden.

Nimmt man an, daß der Katalysator sich vorübergehend anlagert, nicht wie Wislicenus meinte, unter Aufhebung der doppelten Bindung, sondern nach Art der Kekulé'schen Addition (Polymoleküle) an das eine oder an beide doppelt gebundene C-Atome, so kann durch Wiederablösung eine Konfigurationsänderung erfolgen, die der Waldenschen Umkehrung bei der Substitution ähnlich ist. An dem Kugelmodell ist das leicht zu erkennen.

Endlich benutze ich diese Gelegenheit zu einer Bemerkung über die Nef'sche Methylen-theorie. Ich habe vor drei Jahren in der ersten Abhandlung über die Waldensche Umkehrung²⁾ darauf hingewiesen, daß bei

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3402 (1909).

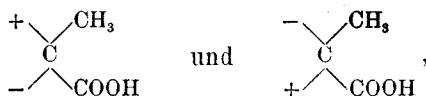
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 496 (1907).

der Wirkung von Ammoniak auf aktive α -Brompropionsäure nur racemisches Alanin resultieren könne, wenn die Ansicht von Nef richtig sei, daß hierbei intermediär die Gruppe $\text{CH}_3\text{.C.COOH}$ entstehe; denn in dieser Atomgruppe ist die Asymmetrie aufgehoben.

Um diesen Einwand gegen seine Theorie zu widerlegen, hat Herr Nef¹⁾ noch eine Hilfhypothese erdonnen. Er nimmt nämlich jetzt an, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffes nicht alle untereinander, sondern nur paarweise gleichwertig sind. Indem er die Valenzen mit + und – ähnlich den verschiedenen Elektrizitäten bezeichnet, erhält er für das Kohlenstoffatom mit seinen Valenzen folgendes Bild:



Dementsprechend formuliert er nun auch zwei verschiedene ungesättigte Carbonsäuren,



aus denen dann durch Anlagerung von Ammoniak zwei verschiedene optisch aktive Alanine entstehen sollen. Diese Hypothese ist offenbar aus dem Bedürfnis hervorgegangen, die Methylenhypothese zu retten, denn mir ist bisher keine Tatsache bekannt, die auf eine Verschiedenheit der Valenzen des Kohlenstoffs hinweist.

Wäre aber die Hypothese des Herrn Nef richtig, so müßten sich von den beiden obigen Carbonsäuren auch zwei stereoisomere Propionsäuren oder analoge Stoffe ableiten, denn die beiden Wasserstoffatome wären ja verschieden gebunden. Mir scheint, daß Herr Nef an diese Konsequenz seiner Hypothese gar nicht gedacht hat. Sollte er aber wirklich entgegen den Grundannahmen der bis-

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 645 (1908).

herigen Stereochemie glauben, daß auch bei Gleichartigkeit von zwei Substituenten ein Kohlenstoffatom noch asymmetrisch sein kann, so wird er anstatt bloßer Vermutungen experimentelle Beweise dafür bringen müssen. Solange das nicht geschehen ist, kann er nicht erwarten, daß seine Hypothese von den Fachgenossen angenommen wird.

Nachschrift: Inzwischen ist in den Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 873 (1911) eine Abhandlung des Herrn Prof. A. Werner „Über den räumlichen Stellungswechsel bei Umsetzungen von raumisomeren Verbindungen“ erschienen, in der aus einem ganz anderen experimentellen Material sehr ähnliche Schlüsse bezüglich des Substitutionsvorgangs gezogen werden. Herr Werner war so freundlich, mir eine Abschrift seines Aufsatzes unmittelbar nach der Absendung an die Redaktion der Berichte und als Austausch gegen das Manuskript der vorliegenden Abhandlung zu schicken.

Die Übereinstimmung unserer beiderseitigen Betrachtungen, die aus so weit voneinander liegenden Beobachtungen hervorgegangen sind, scheint mir ein erfreuliches Zeichen für ihre Berechtigung zu sein.

(Geschlossen den 3. Mai 1911.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Beziehungen zwischen Perbromiden und Bromsubstitutionsverbindungen, beobachtet am Acetylacetonharnstoff und seinem Tautomeren¹⁾;

von O. Stark.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 12. März 1911.)

Evans²⁾ hat vom Acetylacetonharnstoff, der, wie de Haen³⁾ nachgewiesen hat, in zwei tautomeren Formen existiert, als einziges Bromierungsprodukt eine Dibromdioxyverbindung beschrieben, die beim Bromieren in wäßriger Lösung in der Kälte entsteht.

In früheren Abhandlungen⁴⁾ habe ich Kondensationsprodukte von 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin (Acetylacetonharnstoff) mit aromatischen Aldehyden besprochen, die ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitzen. Unter anderem hatte ich auch versucht⁵⁾, aus den erhaltenen, gefärbten Benzalverbindungen durch Addition von Brom farblose Produkte zu gewinnen; ich war aber bei der gelben Dibenzalverbindung, die ich zu den Versuchen heranzog, zu einem viel tiefer gefärbten, rotbraunen Bromadditionsprodukt gelangt. Mit Wasser und Alkohol reagierte dieses letztere momentan unter Bildung scheinbar einheitlicher, heller gefärbter, nämlich orangegelber Produkte, die nur noch ein Bromatom enthielten. Analysen und Reaktionsverlauf — Bildung von Bromwasserstoff — wiesen auf einfache Reaktion des einen addierten Bromatoms mit 1 Mol. Wasser bzw. Alkohol hin. Den

¹⁾ Angenommen als Habilitationsschrift von der philosophischen Fakultät in Kiel.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) **46**, 352 (1892); **48**, 489 (1893).

³⁾ Rec. trav. chim. **27**, 167 (1908).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 699 (1909); **43**, 1126 (1910).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 708 (1909).

erhaltenen Körpern wurde die Konstitution eines Bromhydroxyl- bzw. Bromäthoxylkörpers zugeschrieben. Der nun zum Vergleich untersuchte Acetylacetonharnstoff selbst lieferte unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls ein stark gefärbtes Bromadditionsprodukt, das mit Wasser und Alkohol unter Bildung heller gefärbter, nämlich farbloser Körper reagierte. Auch diese Produkte enthielten nur noch ein Bromatom, und wenn auch verschiedentlich Analysendaten außerhalb der zulässigen Grenzen lagen, so wurde von mir doch auf Grund einiger stimmender Werte den durch Umsetzung mit Wasser und Alkohol erhaltenen Verbindungen die Konstitution einer Bromoxy- bzw. Bromäthoxyverbindung zuerkannt.

Ich hielt mich hierzu um so eher berechtigt, als sowohl der ganze Reaktionsverlauf — die Bildung von Bromwasserstoff —, namentlich aber die leichte Überführbarkeit¹⁾ der durch Umsetzung mit Wasser erhaltenen Bromverbindung in den von Evans erhaltenen Dibromdihydroxylkörper die angenommenen Formeln stützte.²⁾

In der früheren Abhandlung³⁾ war von mir auch bereits erwähnt worden, daß bei Bromierung des Acetylacetonharnstoffs in Chloroformlösung bei Siedehitze neben gefärbten, farblose Bromprodukte unter Entweichen von Bromwasserstoff entstehen. Bei der Aufklärung dieser Produkte hatte sich nun die Notwendigkeit ergeben, auch die früheren Versuche in größerem Maßstabe zu wiederholen. Die Formeln, welche ich früher für das Dibromid und seine Umsetzungsprodukte mit Wasser und Alkohol aufgestellt hatte, haben sich bei diesen Untersuchungen als unhaltbar erwiesen. Die in der vorliegen-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 710 (1909).

²⁾ Überdies hält es bei der ganzen untersuchten Körperklasse nicht leicht, durchwegs gut stimmende Analysen zu erhalten, wie ich dies auch in der früheren Abhandlung, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 707 (1909), bemerkt habe.

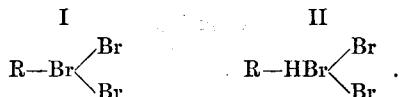
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 711 (1909).

den Arbeit nun zum Abschluß gebrachte Untersuchung über das Verhalten des Acetylacetonharnstoffs und Dimethylketopyrimidins gegenüber Brom mußte viel weiter ausgedehnt werden, als ursprünglich geplant war, da ganz außerordentliche Schwierigkeiten bei der Aufklärung der erhaltenen Körper zu überwinden waren, und die Zahl der zu identifizierenden Bromverbindungen im Laufe der Untersuchung ständig wuchs.

Hrn. Dr. P. Horrmann, der mich bei einem Teile der Versuche tatkräftigst unterstützt hat, bin ich zu bleibendem Danke verbunden.

Perbromide des 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidins und Acetylacetonharnstoffs.

Unter „Perbromiden“ versteht man gewöhnlich Körper, in denen an ein schon vorhandenes Bromatom ein oder mehrere Paare Bromatome locker addiert sind, nämlich Körper vom folgenden Typus I und II.



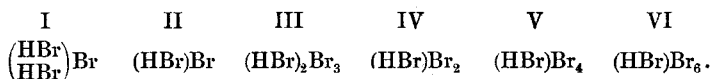
Das Brom addierende Bromatom kann entweder irgendwie Wasserstoff substituierend im Körper vorhanden sein nach Schema I; oder aber, in Form von Bromwasserstoff ein Salz bildend, nach Schema II.

In einer längeren Arbeit¹⁾ hat Fries Substitutionsprodukte und Perbromide aromatischer Amine untersucht. Er hat dort auch die einschlägige Literatur zusammengetragen und die bekannten Typen der Perbromide besprochen, so daß meinerseits eine Hindeutung auf diese Arbeit als Literaturnachweis genügt.

An Perbromiden, die sich von bromwasserstoffsäuren Salzen ableiten, sind, außer solchen, nach dem Schema II gebildeten noch anders konstituierte beobachtet worden. Fries hat nach den vorhandenen Literaturangaben die

¹⁾ Diese Annalen 346, 123 (1906).

folgenden sechs Typen für Perbromide bromwasserstoffsaurer Salze aufgestellt.



Die von mir zu beschreibenden Perbromide sind nun zwar nach keinem der skizzierten Schemata konstituiert, sondern es ist in ihnen das Brom direkt an Stickstoff oder Sauerstoff addiert. Da die Körper aber die lockere Addition des Broms mit den Perbromiden gemeinsam haben, so möchte ich auch auf sie den Namen Perbromide anwenden, zumal dies bei analogen Körpern, z. B. den Bromadditionsprodukten von Pyridin und Chinolin bereits allgemein geschieht.

Perbromide mit 2 At. Brom.

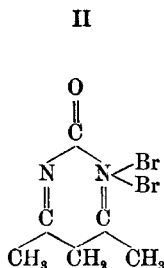
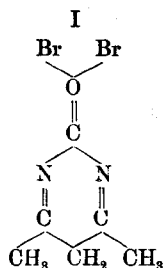
Gibt man zu der Lösung des wasserfreien, gelben Acetylacetonharnstoffs in trockenem Chloroform 1 Mol. Brom, so fällt, wie dies bereits früher beschrieben¹⁾, ein orange-gelbes Dibromadditionsprodukt aus. Wendet man bei demselben Versuche wasserfreies Dimethylketopyrimidin an, so erhält man ebenfalls ein gelbes Dibromadditionsprodukt. In beiden Körpern kann die Addition des Broms nicht an einer Doppelbindung erfolgt sein, wie früher angenommen wurde. Darüber lassen die zu beschreibenden Versuche keinen Zweifel:

Das Brom ist in ihnen so locker gebunden, als ob freies Brom weiter neben den Körpern vorhanden wäre. Die Körper geben zwar beim Aufbewahren kein Brom ab; aber die Farbe hellt sich langsam auf. Hierbei werden ein Monobromsubstitutionsprodukt, das wieder in zwei tautomeren Formen existenzfähig ist — 4,6-Dimethyl-2-keto-5-brompyrimidin, bzw. Monobromacetylacetonharnstoff —, ein Pentabromid und bromwasserstoffsaurer Salz gebildet. In Berührung mit Wasser werden die Dibromide farblos und gehen in Lösung;

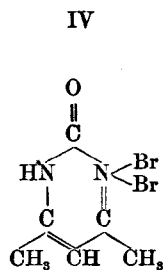
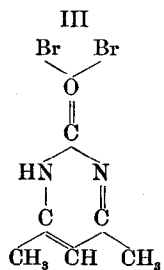
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 711 (1909).

vollständig aber — und dies war früher bei den Versuchen übersehen worden — nur dann, wenn die Umsetzung sofort nach der Darstellung und mit einer größeren Menge Wasser erfolgt. Je weniger Wasser man verwendet, um so größer ist dann die Menge des auch bei späterem Zusatz von viel Wasser unlöslichen Anteils. Der in Wasser nicht lösliche Anteil, der hierbei entsteht, wurde als die schon von Evans erhaltene Dibromdioxyverbindung¹⁾ erkannt, für die ich, wie weiter unten ausgeführt, die Konstitution eines 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidins nachgewiesen habe, während die wäßrige Lösung Monobromsubstitutionsprodukt und bromwasserstoffsäures Salz des Acetylacetonharnstoffs enthält.

Die lockere Art der Bindung des Broms läßt nun für die beiden Dibromadditionsprodukte nur je zwei Konstitutionsmöglichkeiten zu: Für das aus Acetylacetonharnstoff erhaltene sind die Formeln I und II



für das aus 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin erhaltene, die Formeln III und IV

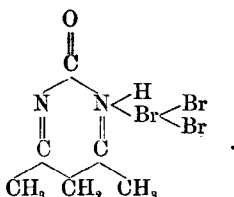


¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 48, 494 (1893).

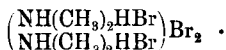
in Betracht zu ziehen. Da von Pyridin und Chinolin verschiedentliche Additionsprodukte mit perbromidartig addiertem Brom beschrieben worden sind¹⁾, in denen das Brom als an Stickstoff gebunden angenommen werden muß, so sind die Formeln II und IV den sonst gleichberechtigten I und III vorzuziehen. Wie aus dem experimentellen Teile ersichtlich, liefern die aus Acetylacetonharnstoff und dem tautomeren 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin erhaltenen Perbromide, die weder Analysen- noch Schmelzpunktsunterschiede zeigen, bei der Umsetzung mit Wasser auch dieselben Produkte. Wenn ich den beiden Perbromiden doch verschiedene Konstitution zuschreibe, so geschieht dies aus den folgenden Gründen: 1. Das aus 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin erhaltene Perbromid wird beim Aufbewahren rascher farblos. 2. Von dem Monobromsubstitutionsprodukt, das auch in zwei tautomeren Formen auftritt und sich ja von dem Ausgangskörper der Konstitution nach nur durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen ein Bromatom unterscheidet, leiten sich zwei in der Tat verschiedene Perbromide ab, wie weiter unten gezeigt werden wird. Bei den Umsetzungen der Perbromide mit Wasser war die Bildung von Bromwasserstoff nachweisbar. Da die Mengenverhältnisse der gebildeten Umsetzungsprodukte abhängig waren von der Menge des zur Umsetzung angewandten Wassers, so lag der Gedanke nahe, daß die Konzentration des sich bildenden Bromwasserstoffs einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf bei der Umsetzung mit Wasser ausüben könnte. Bromierungsversuche in wäßriger, destillierter Bromwasserstoffsäure, die in diesem Sinne unternommen wurden, hatten ein auffallendes Ergebnis. Es wurde keine Spur von den zu erwartenden Umsetzungsprodukten der Perbromide mit Wasser erhalten, sondern es fiel bei Zugabe von 1 Mol. Brom momentan ein Perbromid aus, das alle Eigenschaften

¹⁾ Grimaux, Comptes rend. 95 [2], 85 (1892). Trowbridge u. Diehl, Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 558; Zentralblatt 1897 II, 591.

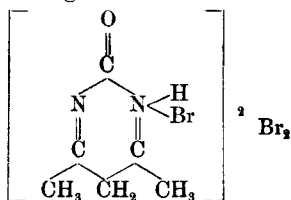
des aus Chloroform erhaltenen zeigte und das ich als identisch mit demselben anzusprechen geneigt bin. Wie jenes, reagierte es mit Wasser sofort und zwar unter Bildung derselben Körper, deren Mengenverhältnis wieder abhängig war von der Menge des zur Umsetzung benutzten Wassers. Auch die beim Aufbewahren sich bildenden Produkte waren dieselben wie bei jenem. Die Analysenzahlen ergaben einen Gehalt von nur 2 Bromatomen. Das Ergebnis war um so überraschender, da, wenn in wäßriger Bromwasserstoffsäure überhaupt ein Perbromid gebildet werden konnte, für dieses die folgende Konstitution zu erwarten war:



Nun sind allerdings von Norris¹⁾ auch Perbromide beschrieben worden, die auf 2 Mol. bromwasserstoffsäures Salz 1 Mol. Brom enthalten, so z. B. vom Dimethylamin, die also die folgende Formel aufweisen:



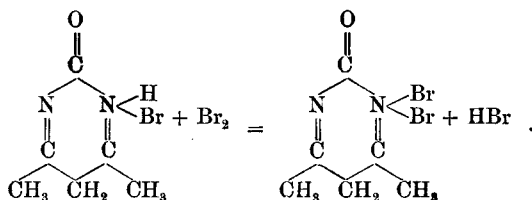
Auch Fries²⁾ hat bei halogenwasserstoffsäuren Salzen des o,p-Dibrommethylanilins Perbromide, die nach demselben Typus gebildet sind, erhalten. Es bestände für mich also kein Hindernis, dem von mir in Bromwasserstoffsäurelösung erhaltenen Perbromid die Formel



¹⁾ Amer. chem. Journ. 20, 51; Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3904(1905).

²⁾ Diese Annalen 346, 177 (1906).

zuzuschreiben, die den erhaltenen Analysenwerten Rechnung trägt. Auf Grund der völlig gleichen Eigenschaften des in Bromwasserstofflösung erhaltenen Perbromides und des in Chloroformlösung erhaltenen, bin ich trotzdem geneigt, beide Perbromide als identisch anzusprechen, also bei Bildung in Bromwasserstofflösung einen Austausch von HBr gegen Br₂ anzunehmen¹⁾:

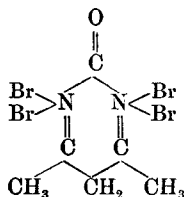


Perbromid mit 4 At. Brom.

Wurden zu der Lösung des Acetylacetonharnstoffs in destillierter Bromwasserstoffsäure 4 At. Brom zugefügt, so fiel zunächst gelbes Dibromid aus und die Lösung blieb durch Brom stark gefärbt. Allein beim Stehen änderte sich sowohl die Konsistenz als auch die Farbe des Niederschlages ziemlich rasch. Nach 24 stündigem Stehen wurde ein roter Niederschlag abfiltriert. Schon aus der erhaltenen Menge war ersichtlich, daß auch die beiden weiteren Bromatome in Reaktion getreten sein mußten; auch enthielt die Mutterlauge sichtlich nur noch wenig freies Brom. Die Analyse wies auf

¹⁾ Eine maßanalytische Bestimmung des perbromidartig addierten Broms neben dem Gesamtbrom, wie diese Fries bei seinen Körpern durchgeführt hat, wäre entscheidend für die zu wählende Formel. Eine solche war bei den von mir untersuchten Perbromiden unmöglich, da in Berührung mit wäßrigen Neutrallösungen, wie Thiosulfatlösung und Jodkaliumlösung ein Teil des Perbromides in Bromsubstitutionsprodukt übergeht und daher nicht alles perbromidartig addierte Brom mit dem Thiosulfat oder Jodkalium reagiert. Zudem reagieren sowohl Acetylacetonharnstoff selbst, als auch die Perbromide mit Jod und Jod-Jodkalium unter Bildung verhältnismäßig recht beständiger Jodverbindungen. Titrationsversuche mit Thiosulfat lieferten stets wechselnde Werte.

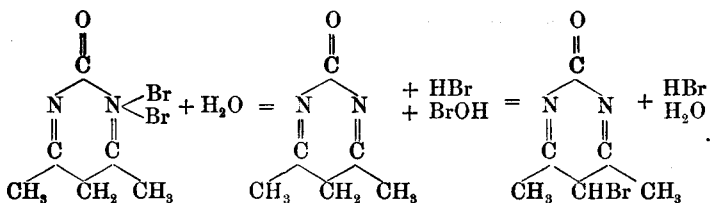
einen Körper mit vier Bromatomen hin, und die Umsetzung mit Wasser bestätigte die Annahme, daß eine weitere perbromidartige Addition von Brom erfolgt sei. Bei der Umsetzung mit Wasser wurde in reichlicher Menge Dibromdihydroxylkörper neben Monobromsubstitutionsprodukt gebildet. Auf Grund der früheren Ausführungen schreibe ich dem Tetrabromid die folgende Konstitution zu:



Da die Möglichkeit bestand, daß sich auch in Chloroformlösung bei Verwendung von vier Bromatomen und längerem Stehen in der Kälte ein Tetrabromid erhalten ließ, so wurde ein dem eben besprochenen analoger Versuch in Chloroformlösung ausgeführt. Auch hier reagierte das zuerst ausfallende Dibromid tatsächlich in der Kälte weiter; aber viel langsamer als bei dem Bromwasserstoffversuch. Der nach 48stündigem Stehen abgesaugte Körper hatte mit dem aus Bromwasserstofflösung erhaltenen äußerlich große Ähnlichkeit. Auch wiesen die Analysenwerte auf einen Körper mit vier Bromatomen hin. Allein wie die Umsetzung des Produktes mit Wasser zeigte, hatten bereits in nicht unerheblichem Maße Nebenreaktionen eingesetzt; denn neben Dibromdihydroxylkörper und Monobromsubstitutionsprodukt konnten nach der Umsetzung mit Wasser nicht unbeträchtliche Mengen Pentabromid isoliert werden, dessen Bildung aber, wie gezeigt werden wird, nur bei Ausschluß des Wassers erfolgt, also in dem vorliegenden Falle schon bei der Darstellung des Tetrabromides in Chloroformlösung vor sich gegangen sein mußte.

Einwirkung von Natriumhypobromit und unterbromiger Säure auf Acetylacetonharnstoff.

Die wäßrige Lösung bleibt bei der Umsetzung der Dibromperbromide so gut wie farblos; bei der Umsetzung des Tetrabromperbromides riecht sie zwar schwach nach Brom, weist aber auch nur wenig Farbe auf. Man hat diese Tatsache, daß bei der Einwirkung von Wasser auf Perbromide Brom in Reaktion tritt, ohne daß das Wasser Brom-farbe oder -geruch annimmt, allgemein so gedeutet, daß Brom als Ion in Lösung ginge. Ich bin bei meinen Perbromiden zu der Annahme gelangt, daß sich die Umsetzung mit Wasser nach folgendem Reaktionsverlaufe abspiele:



Es würde also durch Wasser intermediär HBr und BrOH gebildet und die Bildung des Monobromsubstitutionsproduktes und Dibromdihydroxykörper wäre also auf die Einwirkung intermediär gebildeter unterbromiger Säure zurückzuführen.¹⁾ Diese Annahme trüge auch der auffälligen Tatsache Rechnung, daß in wäßriger, destillierter Bromwasserstoffsäure trotz der Anwesenheit von Wasser keine Substitutionsprodukte entstehen, sondern nur Perbromide. In konzentrierten Lösungen von Bromwasserstoff würde sich aus entstehender unterbromiger Säure ja immer wieder Brom zurückbilden.

Experimente mit unterbromiger Säure und Natriumhypobromitlösung haben diese Vermutung bestätigt. Bei Zugabe von unterbromiger Säure zu der Lösung des

¹⁾ Vgl. O. Stark, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 671 (1910).

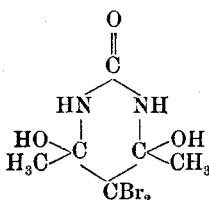
Acetylacetonharnstoffs verschwand die strohgelbe Farbe der ersteren sofort. Nach Zugabe einer gewissen Menge begann sich der Dibromdihydroxylkörper auszuschcheiden, dessen Ausbeute eine quantitative war, wenn mit dem Eintragen solange fortgefahren wurde, bis die Farbe bestehen blieb. Wurde der Versuch anstatt mit freier unterbromiger Säure mit Natriumhypobromitlösung wiederholt, so wurde bei noch so großem Überschuss der letzteren keine Spur Dibromdihydroxylkörper erhalten, wohl aber in quantitativer Ausbeute das Natriumsalz des auch bei den Umsetzungen der Perbromide mit Wasser gewonnenen Monobromsubstitutionsproduktes. Bei der Zerlegung dieses Natriumsalzes durch verdünnte Essigsäure wurden zweierlei Krystalle erhalten. Außer gelben, ziemlich groß ausgebildeten Prismen krystallisierten aus der schwach essigsauren Lösung farblose, zu Büscheln vereinigte, nadelförmige Prismen, letztere überwiegend gebildet. Beide hatten denselben Zersetzungspunkt und lieferten dieselben analytischen Daten.

Auf Grund dieser Beobachtungen war zu vermuten, daß zwischen den farblosen und gelben Krystallen eine ähnliche Beziehung bestand wie zwischen Acetylacetonharnstoff und Dimethylketopyrimidin.¹⁾ Aus den farblosen Krystallen wurde in alkoholischer Lösung ein farbloses Mononitrat erhalten, aus den gelben Prismen durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure ein gelbes Dinitrat. Die farblosen Krystalle gaben mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte auch farblose Lösungen; diese färbten sich aber beim Einengen, auch wenn dies in der Kälte im Exsiccator erfolgte, rotgelb und es krystallisierte aus ihnen Dinitrat aus. Wie beim Acetylacetonharnstoff und Dimethylketopyrimidin begünstigen Säuren die Bildung des chinoiden Typus, während Alkalien in die Ketopyrimidinform umlagern. Aber zum Unterschied von den Ausgangskörpern ist die farblose

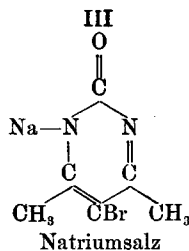
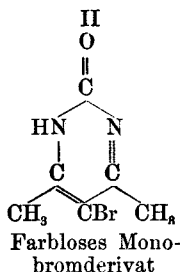
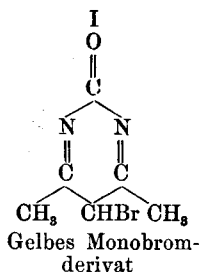
¹⁾ Vgl. de Haen, *Rec. trav. chim.* 27, 167 (1908).

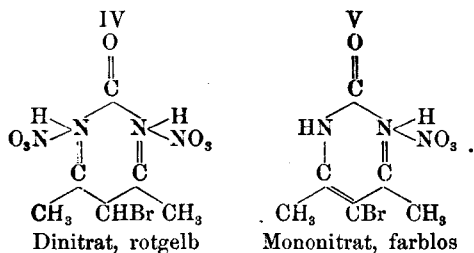
Modifikation viel beständiger und der saure Charakter ausgeprägter. Während das Dimethylketopyrimidin sich aus dem Acetylacetonharnstoff rein nur über das Natriumsalz erhalten läßt, genügt hier für die Rückverwandlung der gefärbten in die farblose Modifikation Umkrystallisieren aus Wasser, das eine Spur Ammoniak enthält. Essigsäure liefert mit keiner der beiden Modifikationen in wäßriger Lösung ein Salz, lagert aber in der Wärme die farblose in die gefärbte Modifikation um.

Für die Entscheidung der Frage, welches Wasserstoffatom im Acetylacetonharnstoff bei Bildung des Monobromderivates ersetzt wird, ist der glatte Übergang des letzteren in die Dibromdioxyverbindung von Evans durch freie unterbromige Säure oder Bromwasser bestimmend. Der letzteren kommt, wie in einem folgenden Kapitel aus ihrer Spaltung ersichtlich werden wird, wohl die folgende Formel zu:



Im Monobromsubstitutionsprodukt muß also auch ein Methylenwasserstoff durch Brom ersetzt sein. In Berücksichtigung des Gesagten kommen den erhaltenen Körpern die folgenden Formeln I—V zu.



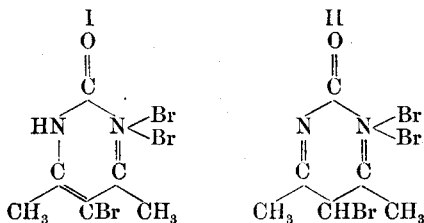


Aus diesen Formeln wird ohne weiteres verständlich, warum freie unterbromige Säure das Monobromderivat quantitativ in Dibromdihydroxylkörper überführt, während man mit Natriumhypobromit trotz großen Überschusses desselben vom Acetylacetonharnstoff nur zum Natriumsalz des Monobromderivates gelangen kann. Wenn Hypobromit substituierend wirkt, wird Ätznatron gebildet; dieses liefert aber mit dem Monobromderivat sofort das Natriumsalz, der Formel III entsprechend. In letzterem ist nun kein Methylenwasserstoff mehr vorhanden. Bei Verwendung unterbromiger Säure gelangen wir dagegen zuerst zu Monobromkörper der Formel I (da ja Säure diese Anordnung begünstigt). Wie ersichtlich, kann jetzt weiterer Methylenwasserstoff durch Einwirkung unterbromiger Säure substituiert werden: Unter gleichzeitiger Hydratation findet die Bildung des Dibromdihydroxylkörpers statt.

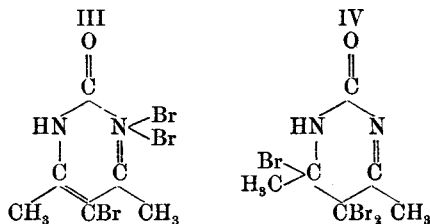
Perbromide des Monobromacetylacetonharnstoffs und 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidins und die aus ihnen entstehenden Bromderivate.

Wie vom Acetylacetonharnstoff und dem tautomeren 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin, so leiten sich auch vom Monobromacetylacetonharnstoff und dem tautomeren 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin Perbromide ab. Bei Zugabe von Brom (in molekularem Verhältnis) zu der kalten Chloroformlösung der beiden Modifikationen scheiden sich orangegelbe Körper ab, die zwei Bromatome locker addiert enthalten. Mit Wasser reagieren diese Perbromide sofort unter Bildung von (4,6-Dimethyl-

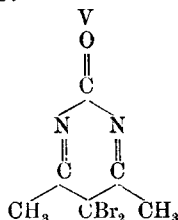
4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin) Dibromdihydroxylkörper, wie dies ja nach den früheren Ausführungen nicht anders zu erwarten war. Das sich von dem gelben Monobromsubstitutionsprodukt ableitende Perbromid läßt sich ebensogut wie in Chloroform in destillierter Bromwasserstoffsäure herstellen, völlig analog dem oben besprochenen Perbromid des Acetylacetonharnstoffs. In Berücksichtigung der früher angestellten Betrachtungen kommen den Perbromiden die Formeln I und II zu.



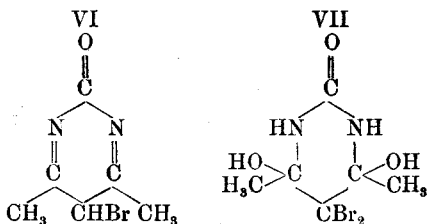
Das aus Chloroformlösung in der Kälte erhaltene Perbromid der Formel I ist ein äußerst labiler Körper. Erwärmt man die Chloroformlösung direkt nach der Abscheidung des gelben Perbromides auf 30—40°, so hellt sich die gelbe Farbe des Perbromides rasch auf, ohne daß Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Auch wenn das Perbromid unmittelbar nach der Abscheidung abfiltriert wird, geht seine Farbe beim Aufbewahren im Exsiccator sehr rasch zurück. Allein noch ehe der Körper einheitlich farblos geworden ist, beginnt eine Abspaltung von Bromwasserstoff. Ich möchte für den Übergang des Perbromides in einen farblosen Körper, der zunächst ohne Bromwasserstoffbildung erfolgt, unverbindlich die folgende durch Formel III und IV illustrierte Erklärung geben: Das Perbromid der Formel III lagert sich um in das Tribromid der Formel IV.



Das Tribromid der Formel IV ist wieder ein sehr wenig beständiger Körper, der leicht Bromwasserstoff abspaltet und sich aus diesem Grunde auch nicht umkrystallisieren läßt. Beim Erhitzen mit Chloroform geht er unter Bromwasserstoffabgabe langsam in Lösung. Aus der letzteren krystallisiert dann ein Körper der Zusammensetzung: $C_6H_6ON_2Br_2$, dem ich die folgende Formel V zuschreibe:



Er entsteht aus dem Tribromid der Formel IV durch Bromwasserstoffabspaltung. Der Körper ist als der Grundkörper des Dibromdihydroxylkörpers (4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidins) aufzufassen, welch letzterer sich theoretisch durch Hydratation von ihm ableitet. Die Hydratation verläuft indessen glatt nur in statu nascendi des Dibromsubstitutionsprodukts; dann allerdings erfolgt sie momentan und quantitativ. Wie bereits mehrfach erwähnt ist, fällt aus der wäßrigen Lösung des Monobromsubstitutionsprodukts (Formel VI) auf Zugabe von Brom momentan und quantitativ das bereits hydratisierte Dibromsubstitutionsprodukt, die Dibromdihydroxylverbindung von Evans (Formel VII) aus.



Das aus dem Tribromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff erhaltene Dibromsubstitutionsprodukt

(Formel V) ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich. Dieser Schwerlöslichkeit wegen, und weil auch der Dibromdihydroxylkörper, der sich bilden sollte, in Wasser so gut wie unlöslich ist, kann eine nachträgliche Hydratation scheinbar nicht erzielt werden. Erwärmen mit Wasser oder längeres Stehenlassen unter Wasser führt auch nicht zum Ziele, weil sich in beiden Fällen ein rotvioletter Körper bildet.¹⁾ In denselben Körper geht übrigens auch der Dibromdihydroxylkörper beim Erwärmen mit Wasser oder bei längerem Stehen in Berührung mit Wasser über.

Wird das Tribromid der Formel IV bei der Darstellung aus dem Perbromid der Formel III in dem Augenblick abgesaugt, wo die Bromwasserstoffentwicklung eben beginnt, so stellt es eine nur noch wenig gelbe Partikeln (Perbromid!) aufweisende, weiße, mikrokristallinische Masse dar. Mit Wasser reagiert dieses Produkt sofort. Neben bromwasserstoffsäurem Salze des Monobromsubstitutionsproduktes und Dibromdihydroxylkörper, die ihre Entstehung noch nicht umgelagertem Perbromid verdanken, wird hierbei das Dibromsubstitutionsprodukt $C_6H_6ON_2Br_2$ gebildet. Eine Bromwasserstoffabspaltung aus dem Tribromid läßt sich also auch durch Wasser in der Kälte erzielen, ohne daß gleichzeitig Hydratation eintritt. *Es scheint also die Möglichkeit der Hydratation zeitlich an den Moment der Substitution des zweiten Methylenwasserstoffs durch Brom gebunden zu sein.* Die mir zur Verfügung stehenden Mengen der Körper ließen weitere Versuche in großem Maßstabe, die einen Einblick in diese interessanten Hydratationsvorgänge verschaffen konnten, nicht zu.²⁾ Ich muß es daher bei den gemachten Ausführungen, die den beobachteten Erscheinungen Rechnung tragen, bewenden lassen.

Wie sich an das Perbromid $(C_6H_8N_2O)Br_2$ des Ace-

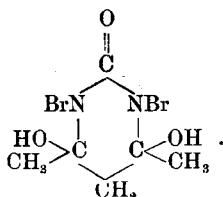
¹⁾ Über diesen Farbstoff und seine farblosen Reduktionsprodukte beabsichtige ich später Mitteilung zu machen.

²⁾ Ich hoffe jedoch gelegentlich darauf zurückzukommen.

tylacetonharnstoffs in destillierter Bromwasserstoffsäure ein weiteres Molekül Brom anlagern läßt, so gelingt es auch, an das Perbromid des gelben Monobromsubstitutionsproduktes in destillierter Bromwasserstoffsäure ein weiteres Brommolekül perbromidartig zu binden. Der erhaltene Körper liefert bei der Umsetzung mit Wasser quantitativ Dibromdihydroxylverbindung.

Die Evanssche Dibromdihydroxylverbindung und ihre hydrolytische Spaltung.

Evans hatte für den von ihm durch Bromieren des Acetylacetonharnstoffs in wäßriger Lösung erhaltenen Dibromhydroxylkörper, dem wir auch unter den Umsetzungsprodukten der Perbromide mit Wasser ständig begegnet sind, die folgende Konstitutionsformel aufgestellt:

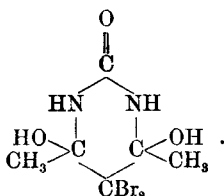


Sie stützt sich einzig und allein auf die Tatsache, daß der Körper beim Behandeln mit wäßriger Natronlauge oder Ammoniak schon in der Kälte das gesamte Brom als Bromnatrium bzw. Bromammonium abgibt. Auf Grund der lockeren Bindung glaubt Evans das Brom an Stickstoff gebunden annehmen zu müssen. Aus den mit Ammoniak oder Natronlauge erhaltenen Lösungen konnte Evans außer Bromnatrium bzw. Bromammonium keinen einheitlichen Körper isolieren.

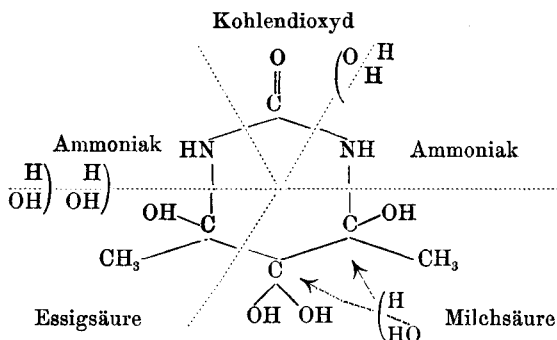
Wird der Dibromdihydroxylkörper mit wäßriger Natronlauge zusammengebracht, so geht er unter Bildung eines Natriumsalzes spielend in Lösung. Nach kurzer Zeit tritt unter Erwärmung lebhafte Reaktion ein, bei Verwendung von warmer nicht zu verdünnter Natronlauge sofort. Beim späteren Ansäuern wird keine un-

veränderte Substanz mehr abgeschieden. Es entweicht Kohlendioxyd, und ein Geruch nach verbranntem Zucker macht sich bemerkbar. Es hat, wie von mir festgestellt wurde, eine Hydrolyse stattgefunden, bei der das Molekül weitgehend zerfallen ist. Als *Spaltstücke* konnten von mir nachgewiesen werden: *Bromwasserstoff*, *Kohlendioxyd*, *Ammoniak*, *Milchsäure* und *Essigsäure*.

Auf Grund dieser Spaltstücke schreibe ich dem Dibromdihydroxylkörper die folgende Formel eines 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidins zu.



Nach Austausch des Broms gegen Hydroxyl beim Behandeln mit Natronlauge oder Ammoniak kann das Ringsystem diese Anhäufung von fünf Hydroxylen (das Carbonyl eingerechnet) nicht mehr tragen. Es tritt eine hydrolytische Spaltung ein, die zu den eben aufgeführten Spaltstücken führt. Die hydrolytische Spaltung läßt sich gut durch das folgende Formelbild veranschaulichen:



Behandelt man die Dibromdihydroxylverbindung nur mit 2 Mol. Natronlauge, so geht sie zunächst in Lösung; dann scheidet sich die Hälfte davon unter Erwärmung

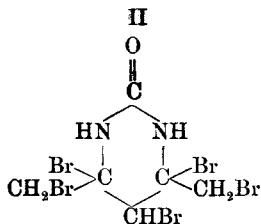
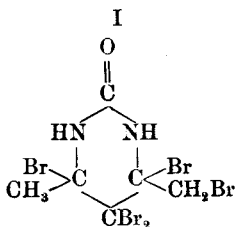
wieder ab, indem sie aus ihrem Natriumsalz durch den Bromwasserstoff in Freiheit gesetzt wird, der durch die Hydrolyse der anderen Hälfte der Verbindung entsteht.

Bromierung des Acetylacetonharnstoffs mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung bei Siedehitze.

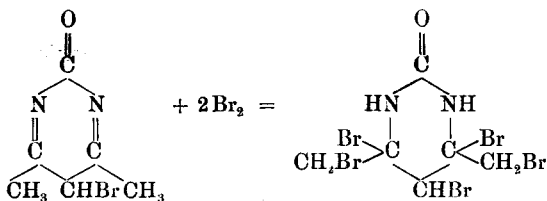
(Nach Versuchen von *P. Horrmann*.)

Bei Zugabe von Brom zu der Lösung des Acetylacetonharnstoffs in trockenem Chloroform fällt gelbes Dibromperbromid aus. Überschüssig zugesetztes Brom reagiert in der Kälte, wie gesehen, äußerst langsam weiter, größtenteils sich weiterhin perbromidartig addierend. Beim Erhitzen der Chloroformlösung zum Sieden tritt aber sofortige Reaktion ein, wobei Bromwasserstoff entweicht, also eine Substitution erfolgt. Setzt man das Erhitzen unter Verwendung von 5 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetylacetonharnstoff so lange fort, bis die Bromwasserstoffentwicklung stark nachläßt, so erhält man ein Gemisch von mehreren Körpern. Ein beträchtlicher Teil gelber bis orange gelber Produkte ist in der Chloroformlösung unlöslich suspendiert, während die hiervon abfiltrierte Chloroformlösung einen einheitlichen farblosen Körper enthält. Der letztere erwies sich als ein Pentabromid. Dieses Pentabromid, dem wir auch früher öfters begegnet sind, stellt einen außerordentlich beständigen Körper dar. Es hat ausgeprägt saure Eigenschaften, liefert z. B. mit Natronlauge ein neutral reagierendes Natriumsalz, das aus Wasser prächtig krystallisiert. Die Wasserstoffwerte des Körpers, der leicht in absolut reinem Zustand zu erhalten ist, lassen darauf schließen, daß nur ein Bromatom rein substituierend eingetreten ist, wiewohl bei dem hohen Molekulargewicht und den niedrigen Wasserstoffprozenten auf die Wasserstoffwerte nicht allzuviel gegeben werden darf. Die große Beständigkeit des Körpers gegen Natronlauge macht es wahrscheinlich, daß alle Bromatome an Kohlenstoff gebunden sind. In Berücksichtigung des eben Gesagten lassen sich für

das Pentabromid die folgenden Formeln I und II in Betracht ziehen.



Beide Formeln sind zunächst gleichberechtigt. Ich will nur die zweite symmetrische diskutieren, die ich für die wahrscheinlichere halte. Sie leitet sich vom gelben Monobromsubstitutionsprodukt ab und gründet sich auf die Annahme, daß bei Bromierung in der Hitze das Brom an den Methylgruppen eingreift und der hierbei gebildete Bromwasserstoff in statu nascendi sofort an die beiden Doppelbindungen addiert wird. Die folgenden Formeln erläutern den Vorgang:



Eine gewisse Stütze findet diese Annahme in den folgenden Ausführungen:

Wie ich in einer früheren Arbeit¹⁾ gezeigt habe, sind in der Hitze scheinbar die Methylgruppen reaktionsfähiger als die Methylengruppe: Mit Benzaldehyd wurde aus Acetylacetonharnstoff eine Dibenzalverbindung erhalten, bei deren Bildung die Methylgruppen reagiert haben mußten. Die sofortige Anlagerung des gebildeten Bromwasserstoffs an die Doppelbindungen ist in Analogie zu setzen mit der Hydratation, die sich bei dem

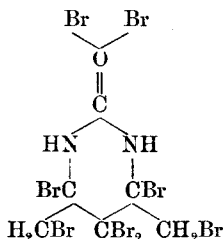
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 702 (1909).

Übergang des Monobromsubstitutionsprodukts in den Dibromdihydroxylkörper gleichzeitig mit der Bromierung vollzieht.

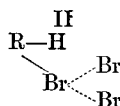
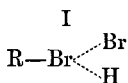
Bromierungsversuche, die ich mit gelbem Monobromsubstitutionsprodukt bei Siedehitze des Chloroforms mit überschüssigem Brom vornahm, lieferten zwar **Pentabromid**, boten aber kein anderes Bild als die **Bromierungsversuche**, bei denen ich von Acetylacetonharnstoff selbst ausgegangen war. Ich verzichte daher auf ihre Beschreibung. Ein sicherer Beweis für die Konstitution des Pentabromides ließ sich nicht erbringen.

Der in Chloroform unlösliche Teil (siehe oben) der Reaktionsprodukte besteht aus Perbromiden verschiedener Art. Außer den in geringerer Menge gebildeten Perbromiden des Acetylacetonharnstoffs und Monobromacetylacetonharnstoffs, die bereits besprochen sind und beim Umsatz mit Wasser Dibromdihydroxylkörper entstehen lassen, ist als Hauptprodukt ein Perbromid gebildet, das beim Behandeln mit Wasser Brom einfach abgibt und das eben interpretierte Pentabromid liefert.

Im Gegensatz zu den anderen Perbromiden läßt sich dieses Perbromid auch größtenteils unverändert aus Benzol und Toluol umkrystallisieren. Bei der Berührung mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln dagegen, z. B. mit Alkohol oder Eisessig wird Brom abgespalten und Pentabromid gebildet. Umgekehrt läßt sich das Perbromid aus dem Pentabromid durch Zugabe von 1 Mol. Brom zu der Chloroformlösung des letzteren leicht herstellen. Da eine Bromaddition an eine Imidgruppe wegen des stark sauren Charakters derselben wenig Wahrscheinlichkeit hat, so kommt bei Zugrundelegung der für das Pentabromid angenommenen Formel als Ort für die Addition des Broms zunächst eines der 5 Bromatome in Betracht, wobei man natürlich die Wahl zwischen allen 5 hat. Zu berücksichtigen ist aber jedenfalls auch die Möglichkeit einer Addition an den Carbonylsauerstoff des Ringes, also die folgende Formel:

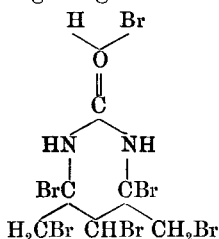


Wie Brom, so läßt sich unter bestimmten Bedingungen auch Bromwasserstoff an das Pentabromid addieren. Der durch Addition von Bromwasserstoff gebildete, ebenfalls orangegelb gefärbte Körper ist aber noch viel unbeständiger als das Perbromid. Seine Existenz ist, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, abhängig von einer bestimmten Bromwasserstoffkonzentration des Lösungsmittels, aus dem er sich abscheidet. In diesem Additionsprodukt bin ich geneigt, die Bindung des Bromwasserstoffs am Sauerstoff anzunehmen. Eine Addition von Bromwasserstoff an ein Bromatom würde zu einem Körper des folgenden! Schemas I führen. Körper des umgekehrten Schemas II



sind ja als Perbromide allgemein beobachtet; aber für einen Körper vom Schema I gäbe es kein Analogon. Eine Addition des Bromwasserstoffs an eine Imidgruppe des Pentabromids, also eine Salzbildung, erscheint noch unwahrscheinlicher als die Addition von Brom an eine dieser Gruppen: Das Pentabromid zeigt überhaupt keine basischen, sondern nur ausgeprägt saure Eigenschaften. Mit keiner wäßrigen Mineralsäure konnten Salze erhalten werden. Auch in *hydroxylfreien* Lösungsmitteln erfolgt die Bildung des Bromwasserstoffadditionsproduktes erst, wenn eine gewisse Bromwasserstoffkonzentration erreicht ist. Dem Bromwasserstoffadditionsprodukt kommt also

wohl die folgende Formel zu, die auch der gelben Farbe des Körpers Rechnung trägt:



während es unverständlich wäre, wie sich aus dem farblosen Pentabromid bei Annahme der Salzbildung der Imidgruppen ein gefärbtes Bromwasserstoffsalz bilden sollte.

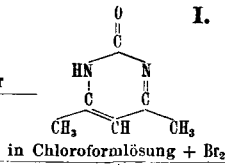
Übersicht über den genetischen Zusammenhang der Bromierungsprodukte.

Eine Übersicht über den genetischen Zusammenhang der besprochenen Bromkörper läßt sich am besten an der Hand der beifolgenden Tabelle gewinnen:

Vom Acetylacetonharnstoff (Formel II) und farblosen Dimethylketopyrimidin (Formel I) leiten sich die Dibromperbromide Formel IV und III ab, die auf Zugabe von Brom zu der kalten Chloroformlösung ausfallen. Das Perbromid der Formel IV läßt sich auch durch Zugabe von Brom zu der Lösung des Acetylacetonharnstoffs oder Dimethylketopyrimidins in konz. Bromwasserstofflösung erhalten. Die Perbromide gehen bei dem Aufbewahren langsam in Substitutionsprodukte über, und zwar wird neben geringen Mengen Pentabromid (Formel XVIII) hauptsächlich Monobromsubstitutionsprodukt (Formel V) gebildet. Mit Wasser setzen sich die Perbromide rasch in Substitutionsprodukte um. Bei Verwendung von viel Wasser wird nur Monobromsubstitutionsprodukt der Formel V, bei Verwendung von wenig Wasser neben Monobromsubstitutionsprodukt der Formel V aber auch etwas Dibromdihydroxylkörper der Formel XVII gebildet. Das Monobromsubstitutionsprodukt tritt wieder in zwei verschiedenen tautomeren Formen auf (Formel VI und VII).

+ BrOH oder Bromwasser im Überschuß

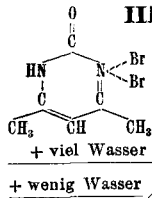
I.



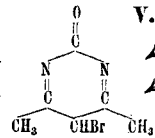
+ NaOBr

+ NaOBr

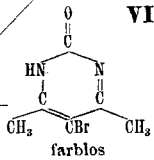
III.



V.



VI.

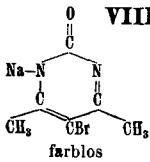


existiert in zwei verschieden
gefärbten Modifikationen

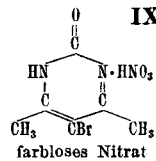
+ BrOH oder Bromwasser

+ NaOH

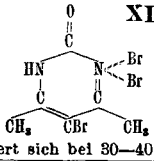
VIII.



IX.

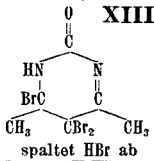


XI.

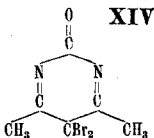


+ Wasser

XIII.

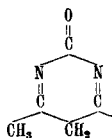


XIV.



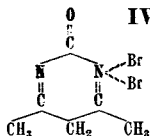
+ BrOH oder Bromwasser im Überschuß

II.



in Chloroformlös. od. dest. HBr + Br₂

IV.

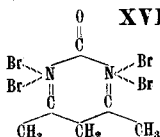


+ viel Wasser

+ wenig Wasser

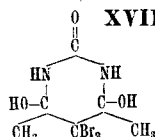
in Chloroformlösung od. dest. HBr + Br₂

XVI.

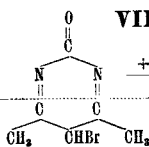


+ Wasser

XVII.



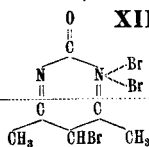
VII.



+ BrOH oder Bromwasser

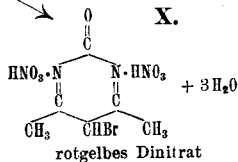
gelb
in CHCl₃ oder
destilliert. HBr + Br₂

XII.



+ Wasser

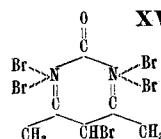
X.



+ 3 H₂O

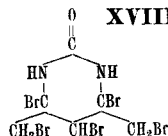
rotgelbes Dinitrat

XV.



+ Wasser

XVIII.



I., II., VI., VII. liefern beim Erhitzen mit überschüssigem Brom
in Chloroformlösung: Pentabromid XVIII.

Von beiden Modifikationen wird das farblose Natriumsalz der Formel VIII erhalten. Von der farblosen Modifikation (Formel VI) leitet sich ein farbloses Nitrat, (Formel IX), von der gelben Modifikation Formel VII ein rotgelbes Dinitrat (Formel X) ab. Beide Modifikationen gehen in wäßriger Lösung auf Zusatz von unterbromiger Säure oder Bromwasser in den Dibromdihydroxylkörper der Formel XVII über. Zu dem Natriumsalz der Formel VIII gelangt man vom Acetylacetonharnstoff (Formel II) oder Dimethylketopyrimidin (Formel I) direkt und quantitativ durch wäßrige Natriumhypobromitlösung, und zwar ist es einerlei, in welchem Überschuß die Natriumhypobromitlösung angewandt wird. Freie unterbromige Säure oder Bromwasser im Überschuß führen dagegen den Acetylacetonharnstoff und das 4,6-Dimethylketopyrimidin (Formel II und I) quantitativ in Dibromdihydroxylkörper (Formel XVII) über. Von den beiden Modifikationen des Monobromsubstitutionsprodukts (Formel VI und VII) gelangt man bei Zugabe von 2 Bromatomen zu der Chloroformlösung der Körper in der Kälte zu Perbromiden der Formeln XI und XII. Mit Wasser setzen sich diese Perbromide um unter ausschließlicher Bildung von Dibromdihydroxylkörper der Formel XVII. Das Perbromid der Formel XII läßt sich aus dem Monobromsubstitutionsprodukt auch in konzentrierter Bromwasserstofflösung herstellen. Das Perbromid der Formel XI ist höchst unbeständig, in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen rasch wird es in einen farblosen Körper der Formel XIII umgelagert. Der Körper der Formel XIII ist nicht rein isolierbar. Er spaltet sehr leicht Bromwasserstoff ab und geht über in einen Körper der Formel XIV. Dieser stellt den Grundkörper des Dibromdihydroxylkörpers der Formel XVII dar. Von dem Acetylacetonharnstoff (Formel II) und dem Monobromsubstitutionsprodukt (Formel VII) lassen sich durch Verwendung von 4 Atomen Brom bei längerem Stehenlassen in der Kälte in konz. Bromwasserstofflösung auch Perbromide der Formel XVI

und XV herstellen. Die letzteren sind äußerst unbeständig, mit Wasser setzen sie sich quantitativ in Dibromdihydroxylkörper (Formel XVII) um.

Experimenteller Teil.

Dibrom-perbromid des Acetylacetonharnstoffs, $(C_6H_8ON_2)Br_2$.

Darstellung in Chloroformlösung.

10 g wasserfreier, gelber Acetylacetonharnstoff, in 100 ccm Chloroform gelöst, wurden mit einer Lösung von 12,8 g Brom in 200 ccm absolutem Chloroform versetzt. Der äußerst voluminöse, sich sofort abscheidende, gelbe Körper wurde rasch abgesaugt und gut abgepreßt. Die Mutterlauge zeigt keine Bromfarbe. Nach eintägigem Stehen im Vakuumexsiccator über Kali wurde gewogen: 21,8 g (Theorie 22,8 g).¹⁾

Darstellung in destillierter Bromwasserstoffsäure.

3,1 g Acetylacetonharnstoff wurden in 40 ccm destillierter Bromwasserstoffsäure gelöst und 4 g Brom, in 10 ccm destillierter Bromwasserstoffsäure gelöst, zugegeben. Der sich sofort abscheidende Niederschlag wurde, nachdem auf 0° abgekühlt war, abgesaugt, mit wenig destillierter Bromwasserstoffsäure gewaschen und im Kaliexsiccator getrocknet. Er bestand aus gelben bis orangegelben, feinen glänzenden Nadelchen. Ein Schmelzpunkt war nicht zu beobachten. Schon von 160° an beginnt Verfärbung, bei rascher Steigerung der Temperatur ist die Substanz bei 300° schwarz, aber noch bei 350° nicht geschmolzen. Erhalten wurden 6,7 g. Nach 24 stündigem Stehen im Vakuumexsiccator wurden die folgenden analytischen Werte gefunden:

I.	0,1955 g	gaben	0,2732 AgBr.
I.	0,1228 g	„	9,7 ccm Stickgas bei 17° u. 759 mm Druck.
I.	0,1294 g	„	0,1112 CO ₂ und 0,0382 H ₂ O.
II.	0,2046 g	„	0,2746 AgBr.
II.	0,3075 g	„	0,3008 CO ₂ und 0,100 H ₂ O.

¹⁾ Über Eigenschaften und Analysen s. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 709, 710 (1909).

	Ber. für (C ₆ H ₉ ON ₂)Br ₂	Gef.	
		I	II
C	25,35	23,98	26,68
H	2,81	3,30	4,00
N	9,81	9,21	—
Br	56,33	59,47	57,49

Die von der Darstellung anhaftende Bromwasserstoffsäure läßt sich nur sehr schwer entfernen. Ein längeres Erhitzen auf 60° verträgt der Körper scheinbar nicht. Für einen Körper (C₆H₉N₂OBr)Br₂ würde sich berechnen: Br = 65,9 Proz. und C = 19,0 Proz.

**Umsetzungen des Dibrom-perbromides
des Acetylacetonharnstoffes, (C₆H₉ON₂)Br₂, mit Wasser.**

Die Untersuchung der mit Wasser entstehenden Umsetzungsprodukte der Perbromide (auch der noch später zu beschreibenden) erfolgte nach dem folgenden Verfahren, das hier kurz skizziert werden soll, während ich mich bei den einzelnen Versuchen auf die Aufführung der isolierten Körper und, so weit dieselben festgestellt wurden, der gebildeten Mengen derselben beschränken will.

Die Perbromide wurden in einer Reibschale mit Wasser von Zimmertemperatur so lange verrieben, bis größtenteils Lösung eingetreten und der Bodenkörper völlig farblos geworden war. Der ungelöste Anteil wurde abfiltriert, im Exsiccator getrocknet und mit kleinen Mengen Chloroform kalt extrahiert. In den Chloroformauszügen ließ sich eventuell gebildetes Pentabromid nachweisen, während der in Chloroform unlösliche Rückstand als Dibromdihydroxykörper (4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin) erkannt wurde.

Die erhaltene wäßrige Lösung wurde mit verd. Natronlauge eben alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade eingengt. Aus der ziemlich konz. Lösung schied sich schon in der Hitze das Natriumsalz des 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidins ab. Die von dem letzteren abfiltrierte Lösung wurde mit Kohlensäure übersättigt, auf dem Wasser

bade weiter eingeengt und zum Schluß im Exsiccator zur Trockne eingedunstet. Durch vorsichtiges Extrahieren mit absolutem Alkohol ließen sich in dem Trockenrückstand weitere Mengen 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin neben 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin von ungelöst bleibendem Bromnatrium und Natriumbicarbonat trennen. Die Trennung des 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidins und des 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidins erfolgte durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser.

a) *Umsetzungen des aus Chloroformlösung gewonnenen Dibrom-perbromides.*

1. 10 g einen Tag im Kaliexsiccator getrockneten Perbromides, mit 200 ccm Wasser verrieben, gaben 0,3 g Pentabromid und 1 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin. In der Lösung nachgewiesen: Bromwasserstoff, 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin, 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin (bzw. Acetylacetonharnstoff).

2. 5,5 g Perbromid hatten nach 14 tägigem Stehen in mit Chlorealciumrohr verschlossener Flasche nicht an Gewicht verloren. Sie gaben mit 140 ccm Wasser verrieben 0,8 g Pentabromid und 0,4 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin. In der Lösung wurden nachgewiesen dieselben Bestandteile wie bei 1.

3. 5,5 g 14 Tage altes Perbromid wurden mit 80 ccm kaltem Chloroform extrahiert¹⁾, wobei 1,2 g in Lösung gingen, die sich als Pentabromid erwiesen. Der in Chloroform ungelöst gebliebene Teil gab, mit 80 ccm Wasser verrieben, 0,1 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin. In der wäßrigen Lösung nachgewiesen: dieselben Bestandteile wie bei 1.

4. 3 g Perbromid, unmittelbar nach der Darstellung

¹⁾ Aus dem Versuche wurde ersichtlich, daß die Bildung des Pentabromids unabhängig von der Umsetzung mit Wasser verlaufen sein mußte; denn nach Beseitigung des beim Aufbewahren gebildeten Pentabromides durch Extrahieren mit Chloroform wurde beim Umsatz des Restes mit Wasser kein neues mehr gebildet.

mit 500 ccm Wasser verrieben, gaben keinen Rückstand; in der Lösung waren Bromwasserstoff und 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin.

b) *Umsetzungen des aus Bromwasserstofflösung erhaltenen Dibrom-perbromides.*

5. 3 g einen Tag altes Perbromid, mit 70 ccm Wasser verrieben, hinterließen 0,8 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin. In der Lösung waren dieselben Bestandteile wie bei 1.

6. 10 g einen Tag altes Perbromid, mit 140 ccm Wasser verrieben, hinterließen 3,7 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin. In der Lösung waren dieselben Bestandteile wie bei 1.

7. 6 g 14 Tage altes Perbromid, mit 140 ccm Wasser verrieben, gaben 0,7 g Pentabromid und 1,1 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin. Die wäßrige Lösung wurde nicht untersucht.

Dibrom-perbromid des 4,6-Dimethyl-2, ketopyrimidins,
 $(C_6H_8ON_2)Br_2$.

Darstellung des wasserfreien, farblosen Dimethylketopyrimidins.

Durch Einleiten von Kohlensäure in die konz. Lösung des Acetylacetonharnstoffs in wäßriger Natronlauge wird das farblose Dimethylketopyrimidin leicht erhalten. Es enthält aber dann 2 Mol. Krystallwasser. Im Exsiccator über Schwefelsäure verliert es unter Verwitterung dieses Krystallwasser aber nur unvollständig, vollständig beim Trocknen bei 120°. Da aber hierbei scheinbar eine teilweise Umwandlung in Acetylacetonharnstoff stattfindet — die Masse wird gelblich —, so wurde, um absolut einheitliches, wasserfreies Dimethylketopyrimidin zu erhalten, folgender Umweg eingeschlagen:

12 g wasserfreier Acetylacetonharnstoff, in 140 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit einer heißen Lösung von 5 g Natrium in 120 ccm absoluten Alkohol versetzt.

Beim Abkühlen in Eis schied sich ein dicker Brei weißer Nadeln aus. (12 g nach Absaugen und Trocknen im Exsiccator). Diese wurden nun in 500 ccm absolutem Alkohol suspendiert und trockne Kohlensäure eingeleitet, wobei sich ein dicker Brei von gelatinösem Natriumcarbonat abschied. Es wurde nun so lange Kohlensäure eingeleitet, bis eine abfiltrierte Probe bei erneutem Einleiten keine Fällung mehr gab und dann von dem Natriumcarbonat abgesaugt. Die abgesaugte Lösung wurde im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali in der Kälte eingedunstet und der Trockenrückstand mit viel siedendem, reinem Aceton aufgenommen, wobei noch geringe Mengen Natriumcarbonat ungelöst blieben. Die davon abfiltrierte Lösung schied beim Erkalten das Dimethylketopyrimidin in farblosen, glänzenden Nadelchen ab vom scharfen Schmelzp. 200° . Gelber, wasserfreier Acetylacetonharnstoff krystallisiert aus Aceton ebenfalls in Nadelchen, die schwach gelb gefärbt sind und bei 200° schmelzen. Erhalten wurden bei dieser Darstellung 7,5 g, wobei das in den Acetonmutterlaugen noch befindliche vernachlässigt wurde.

*Darstellung des Dibrom-perbromides des
4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidins.*

10 g Dimethylketopyrimidin wurden in 100 ccm trockenem Chloroform gelöst und genau wie bei der Darstellung des Perbromides aus Acetylacetonharnstoff verfahren. Es wurden erhalten 21,2 g Perbromid. Nach vierstündigem Trocknen im Kaliexsiccator zeigte der Körper folgende Schmelzpunkterscheinungen: Von 160° an färbte er sich grau, bei 360° war er völlig schwarz, aber nicht geschmolzen.

I. 0,1992 g gaben 0,2726 AgBr.

0,1252 g „ 0,1118 CO_2 und 0,0344 H_2O .

II. 0,1962 g „ , etwa 1 Stunde bei $60-80^{\circ}$ getrocknet,
0,2564 AgBr.

	Ber. für $C_6H_8ON_2Br_2$	Gef.	
		I	II
C	25,34	24,35	—
H	2,81	3,07	—
Br	56,33	58,24	55,67

Bei der Behandlung mit Wasser lieferte der Körper dieselben Umsetzungsprodukte wie das aus Acetylacetonharnstoff erhaltene Dibromperbromid; auch waren die Mengenverhältnisse der gebildeten Umsetzungsprodukte dieselben. Auf die Beschreibung verschiedener nach dieser Richtung hin angestellter Versuche verzichte ich. Beim Aufbewahren wird jedoch das Dibromperbromid des 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidins rascher farblos als dasjenige des Acetylacetonharnstoff, wiewohl auch hierbei die gebildeten Produkte und ihre Mengenverhältnisse für beide Perbromide ungefähr dieselben sind.

Tetrabrom-perbromid des Acetylacetonharnstoffs,
 $(C_6H_8ON_2)Br_4$.

Darstellung in destillierter Bromwasserstoffsäure.

9 g Acetylacetonharnstoff, in 100 ccm destillierter Bromwasserstoffsäure gelöst, wurden mit 26 g Brom (24 theoretisch erforderlich) versetzt und 12 Stunden in verschlossener Flasche in der Kälte unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, wobei die anfänglich gelbe Fällung in eine rote überging. Das Reaktionsprodukt, mikroskopische Nadeln, rauchte an der Luft stark, auch noch nach zweitägigem Stehen über Kali im Vakuumexsiccator. Ein Schmelzpunkt war nicht zu beobachten. Von 150 bis 160° an verfärbte es sich rasch, war bei 200° schon sehr dunkel, bei 220° völlig schwarz und, wie die Prüfung des Inhaltes des Schmelzpunktröhrchens zeigte, eine kohlige Masse. Da der Körper der ständigen Bromwasserstoffabgabe wegen keine richtigen Analysendaten liefern konnte, so wurden nur zwei Brombestimmungen gemacht, eine nach 2stündigem Stehen im Vakuumexsiccator über Kali, eine zweite nach 2 tägigem Stehen,

um über die Zahl der eingetretenen Bromatome Bescheid zu erhalten.

I. 0,2040 g gaben	0,3576 AgBr.		
II. 0,2000 g „	0,3252 AgBr.		
Ber. für	Gef.	Ber. für	
$(C_6H_8ON_2)_3Br_4$	1. 74,60	$(C_6H_8ON_2)_3Br_3$	65,9
Br 72,14	2. 69,20	$(C_6H_8ON_2)_3Br_5$	76,3

Bei der Umsetzung mit 200 ccm Wasser lieferten 25 g 2 Tage im Kaliexsiccator getrocknetes Perbromid 8 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin; in der Lösung waren Bromwasserstoff und 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin, dagegen unverändertes 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin- bzw. Acetylacetonharnstoff nicht nachweisbar.

Darstellung in Chloroformlösung.

2,5 g Acetylacetonharnstoff, in 50 ccm trockenem Chloroform gelöst, wurden mit 100 ccm einer Brom-Chloroformlösung (6,4 g Brom in 100 g Chloroform) versetzt. Nach 24 stündigem Stehen in verschlossener Flasche bei häufigem Umschütteln war der erst gelbe, voluminöse Niederschlag grobkrySTALLINISCH und dunkler geworden. Das Mikroskop ließ rötliche Nadelchen erkennen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen wurden dieselben Erscheinungen beobachtet, wie bei dem aus Bromwasserstoff erhaltenen Perbromid. Erhalten wurden 7,8 g (Theorie 8,9 g), nach 6 stündigem Trocknen im Vakuum-exsiccator über Kali gewogen. Auch dieser Körper gab ständig Bromwasserstoff ab. Die Chloroformmutterlauge zeigte noch ausgesprochene Bromfarbe, sie wurde auf etwa 40 ccm eingedampft, durch Schütteln mit etwas verdünnter schwefeliger Säure entfärbt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium auf etwa 5 ccm eingeengt. Es krystallisierte aus ihr Pentabromid vom Schmelzpunkt 183—184° aus. Schon die Bildung des Pentabromides zeigte, daß das abgeschiedene Perbromid nicht völlig einheitlich sein konnte, denn wenn in der Mutter-

lauge Pentabromid nachweisbar war, so mußte der ausgeschiedene Teil, da ja noch überschüssiges Brom in der Lösung vorhanden war, auch etwas Heptabromid enthalten (siehe theor. Teil). Dies wurde durch die Umsetzung mit Wasser bestätigt. Eine Brombestimmung, nach 2 tägigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, Kali und Paraffin, gab:

0,2056 g gaben 0,3400 AgBr.

Gef.: 70,38

(Vergleiche: Perbromid aus HBr.)

Bei der Umsetzung mit 70 ccm Wasser lieferten 4 g 2 Tage über Kali getrocknetes Perbromid: 1 g Pentabromid und 1,2 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin. In der Lösung wurden Bromwasserstoff und 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin nachgewiesen.

Wiederholung des früher¹⁾ beschriebenen Versuches zur Darstellung des „Monobromhydroxylkörpers“ in Eisessig.

12,2 g Acetylacetonharnstoff wurden in 200 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst. Zu der 30—40° warmen Lösung wurden 20 ccm Wasser und 16 g Brom in 100 ccm Eisessig gelöst, zugefügt und umgeschüttelt. Die Bromlösung wurde sofort entfärbt und in einigen Minuten fing die Lösung an, sich zu trüben. Nach etwa einer halben Stunde war sie zu einem Krystallbrei erstarrt. Die ausgeschiedene Menge weißer prismatischer Krystalle wog 9,5 g.

Nach Trocknen bei 60—70° im Vakuum gab sie folgende Werte:

0,2880 g gaben 0,3308 CO₂ und 0,1158 H₂O.

0,1580 g „ 0,1760 CO₂ „ 0,0362 H₂O.

C 31,33 H 4,49 und C 30,38 H 2,56,

nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol die folgenden:

0,2255 g gaben 0,2842 CO₂ und 0,1027 H₂O.

C 34,37 H 5,0,

nach zweimaligem Umkrystallisieren die folgenden:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 712 (1909).

0,1890 g gaben 0,1773 AgBr.
 0,1364 g „ 0,1750 CO₂ und 0,0554 H₂O.
 C 34,99 H 4,54 Br 39,92.

Diese letzteren Zahlen sind annähernd diejenigen des später zu besprechenden Monobromsubstitutionsproduktes und zugleich des bromwasserstoffsauen Salzes des Acetylacetonharnstoffes. Für das bromwasserstoffsaurer Salz (C₆H₅ON₂)HBr berechnet sich:

C 35,12 H 4,42 Br 39,02

und für das Monobromsubstitutionsprodukt (C₆H₇ON₂Br):

C 35,47 H 3,77 Br 39,37.

Ersteres hat einen ziemlich scharfen Zersetzungspunkt bei 228—231° und ist in Alkohol leicht löslich. Der erhaltene Körper, der seiner Krystallform nach (er bildete balkenförmige Prismen) mit dem Monobromsubstitutionsprodukt große Ähnlichkeit hatte, zeigte einen Zersetzungspunkt bei 345°. Das zum Vergleich hergestellte bromwasserstoffsaurer Salz zeigte dieselbe Krystallform, denselben Zersetzungspunkt, auch sein Mischschmelzpunkt war derselbe. Die nun vorgenommene Prüfung der wäßrigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des Körpers durch Silbernitrat ergab eine quantitative Fällung des Broms als Bromsilber. Aus der davon abfiltrierten Lösung wurde nach Beseitigung des Silbers durch Fällung mit Natronlauge beim Einengen das Natriumsalz des Dimethylketopyrimidins erhalten.

Der als „Monobromhydroxylkörper“ früher aufgefaßte Körper bestand demnach im wesentlichen aus dem bromwasserstoffsaurer Salz des Acetylacetonharnstoffes. Beim ersten und zweiten Umkrystallisieren des Körpers aus Alkohol trat stets eine mehr oder minder intensive Rotfärbung der Lösung auf, die ich früher auf abgespaltenes Brom zurückführte und derentwegen ich ein öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol vermied. Es wurde nun beobachtet, daß diese bei längerem Kochen zunimmt und mehr ins violette übergeht. Diese Erscheinung, Bildung

eines violetten Körpers beim Kochen mit Alkohol oder Wasser, zeigt aber, wie unten gezeigt werden wird, der Dibromdihydroxykörper. Es lag also die Vermutung nahe, daß die niederen Kohlenstoffwerte, die der Körper zuerst lieferte, und die den Irrtum veranlaßten, auf Beimengung von Dibromdihydroxyverbindung zurückzuführen seien: 5,7 g aus Eisessig erhaltenes Produkt lieferten, mit 150 ccm Wasser verrieben, in der Tat 0,34 g unlöslichen Rückstand, der sich als Dibromdihydroxykörper erwies. Die von den 9,5 g (siehe oben) abfiltrierte Eisessiglösung, deren Untersuchung früher unterblieben war, wurde folgendermaßen aufgearbeitet: Nach Verdünnen mit Wasser wurde durch Wasserdampf der Eisessig völlig abgetrieben, hierbei wurde die Lösung undurchsichtig violett (zurückzuführen auf weitere vorhandene Mengen Dibromdihydroxykörper). Hierauf wurde die Lösung alkalisch gemacht, wobei ein Farbumschlag in rotbraun erfolgte, und auf dem Wasserbad eingedampft. Nachdem auf etwa 50 ccm eingengt war, wurde die dunkle Lösung, die wenig dunkel gefärbte Produkte suspendiert enthielt, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Die filtrierte, jetzt hellbraun gefärbte Lösung schied bei weiterem Einengen schon in der Hitze Krystalle aus, die sich als Natriumsalz des Monobromsubstitutionsproduktes erwiesen.

Wiederholung des früher beschriebenen¹⁾ Versuches zur Darstellung des „Bromäthoxykörpers“.

6 g 1 Tag altes Perbromid aus Acetylacetonharnstoff wurden mit 160 ccm absolutem Alkohol übergossen. Die überstehende Lösung und der gelbe Bodenkörper wurden rasch farblos. Es wurde nun zum Sieden erhitzt, wobei Bromwasserstoff entwich und der Bodenkörper in Lösung ging. Die Lösung färbte sich schwach rötlich-violett. Beim Erkalten schieden sich in weißen Nadeln 2,2 g eines

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 712 (1909).

Körpers ab, der nach Trocknen im Vakuum die folgenden Daten ergab:

0,2040 g gaben 0,2708 CO₂ und 0,0938 H₂O.
C 36,20 H 5,4.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden die folgenden Daten erhalten.

0,3681 g gaben 0,4775 CO₂ und 0,1682 H₂O.
C 35,38 H 5,11.

Der Körper erwies sich als bromwasserstoffsäures Salz des Acetylacetonharnstoffes, mit dem er auch noch wie beim vorigen Versuch identifiziert wurde.

Aus der Mutterlauge fielen beim Versetzen mit Äther 2,2 g scheinbar einheitlicher Nadeln aus. Sie lieferten nach dem Trocknen bei 50–60° im Vakuum wechselnde Analysenwerte: zwischen 36 und 39 Proz. Kohlenstoff, und stellten keinen einheitlichen Körper dar. In Wasser waren sie bis auf einen kleinen Anteil, der nicht identifiziert werden konnte, löslich. In dieser Lösung wurde in der früher geschilderten Weise Bromwasserstoff, Acetylacetonharnstoff und Monobromsubstitutionsprodukt nachgewiesen.

Die früher vorgenommene Vereinigung der Ätherfällung mit der ersten Krystallisation aus Alkohol war die Ursache der zu hoch gefundenen Kohlenstoffwerte und dadurch der irrthümlichen Deutung des Körpers.

*Darstellung des bromwasserstoffsäuren Salzes des
Acetylacetonharnstoffes.*

1,2 g Acetylacetonharnstoff wurden in 20 ccm Eisessig heiß gelöst und mit 5 ccm konz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach einigen Sekunden erfolgte die Ausscheidung weißer Nadelchen, und nach dem Erkalten war das Ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 1,6 g weiße Nadeln erhalten, die sich unter dem Mikroskop als balkenförmige Prismen erwiesen. Nach kurzem

Trocknen bei 100° wurde der folgende Bromwert erhalten:

0,1840 g gaben 0,1722 AgBr = 39,93 Br.

Die Substanz verfärbte sich von 240 — 250° an, sinterte bei etwa 330° und zersetzte sich bei 345° unter Aufblähen.

**Einwirkung von Natriumhypobromit auf
Acetylacetonharnstoff: Natriumsalz des 4,6-Dimethyl-
5-brom-2-ketopyrimidins ($C_6H_6ON_2BrNa$).**

10 g Acetylacetonharnstoff, in 80 ccm Wasser gelöst, wurden in der Kälte mit 400 ccm einer Natriumhypobromitlösung versetzt (letztere erhalten durch langsame Zugabe von 32 g Brom zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 34 g NaOH in 500 ccm Wasser). Die Umsetzung war momentan; in der Lösung ließ sich sofort nach Zugabe kein Hypobromit mehr nachweisen. Nach etwa einer Minute begannen sich bereits die weißen Nadeln des Natriumsalzes auszuschcheiden, und nach einer halben Stunde war das Ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Nach Abkühlen auf 0° wurden die Krystalle abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen: 11,6 g. Die Mutterlauge lieferte, auf dem Wasserbade bis zu beginnender Krystallisation eingengt, beim Erkalten weitere 5 g. Die Ausbeute betrug demnach 16,6 g (17,6 g Theorie). Aus Wasser umkrystallisiert, wurde das Salz in feinen, weißen Nadelchen erhalten. Es hatte einen ziemlich scharfen Zersetzungspunkt: Von 325° an trat Verfärbung ein, bei 336 — 338° lebhafte Zersetzung. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0,1584 g gaben 0,1802 CO_2 und 0,0505 H_2O .

0,1466 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 16° und 766,8 mm Druck.

0,3376 g „ 0,1066 Na_2SO_4 .

	Ber. für $C_6H_6ON_2BrNa$	Gef.
C	32,00	31,03
H	3,13	3,56
N	12,47	12,40
Na	10,22	10,23

Monobromacetylacetonharnstoff ($C_6H_7ON_2Br$).

5 g Natriumsalz wurden in 100 ccm Wasser heiß gelöst, 3 ccm Eisessig zugegeben und am Rückflußkühler 1–2 Stunden gekocht, so lange, bis die Lösung eine rötlich gelbe Farbe angenommen hatte. Nach Einengen auf etwa 30 ccm krystallisierte beim Erkalten in schwach gelben Nadelchen die gelbe Modifikation aus. Aus verdünnten essigsäuren Lösungen können bis zu 2 cm lange Prismen erhalten werden, die meistens zu Büscheln vereinigt oder paarweise gekreuzt sind.

Beim Trocknen bei 100° erleiden dieselben keinen Gewichtsverlust, sind also im Gegensatz zu den aus Wasser erhaltenen Krystallen des Acetylacetonharnstoffs und Dimethylketopyrimidins krystallwasserfrei. Der ziemlich scharfe Zersetzungspunkt liegt bei $228\text{--}231^\circ$. Von $220\text{--}222^\circ$ an tritt Verfärbung ein.

Analysen des Körpers lieferten dieselben Werte wie die farblose Modifikation, das 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin, und sollen deshalb bei der Beschreibung des letzteren aufgeführt werden.

Farbloses 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin ($C_6H_7ON_2Br$).

5 g Natriumsalz wurden in einem Erlenmeyerkolben mit wenig Wasser zu einem dicken Brei aufgeschlämmt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise mit verdünnter Essigsäure versetzt, bis die Lösung auch nach einigem Umschütteln eben sauer reagierte. Es wurde nun zum Sieden erhitzt und noch siedendes Wasser bis zur Lösung zugegeben. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei weißer Nadeln. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wurden glänzende, weiße Prismen erhalten.

Die Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkterscheinungen waren dieselben wie bei der gelben Modifikation. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0,1392 g gaben 0,1808 CO_2 und 0,0462 H_2O .

0,1308 g „ 15,2 ccm Stickgas bei $16,5^\circ$ u. 768,5 mm Druck.

0,1910 g „ 0,1768 AgBr.

	Ber. für $C_6H_7ON_2Br$	Gef.
C	35,47	35,40
H	3,77	3,72
N	13,80	13,66
Br	39,37	39,39

Die *gelbe Modifikation* gab folgende Daten:

0,2425 g gaben 0,3145 CO_2 und 0,0890 H_2O .

Gef.: C 35,57 H 4,10

Überführung der gelben Modifikation in die farblose und umgekehrt.

5 g gelbes Monobromderivat wurden in der zur Lösung eben genügenden Menge siedenden Wassers gelöst und mit 3–4 Tropfen konz. Ammoniak versetzt. Die beim Erkalten erhaltenen Krystalle wurden noch zweimal derselben Operation unterworfen und waren dann die einheitliche, farblose Modifikation.

Die gelbe Modifikation wird aus der farblosen auf dieselbe Weise erhalten wie aus dem farblosen Natriumsalz, durch längeres Erhitzen mit verdünnter Essigsäure. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Lösung beim Erkalten nur gelbe Prismen abscheidet.

Farbloses Nitrat $(C_6H_7ON_2Br)HNO_3$.

Die Lösung von 1 g weißem Monobromderivat in 120 ccm absolutem Alkohol wurde in einer Kältemischung mit 3 ccm reiner konz. Salpetersäure versetzt. Gleich nach Zugabe der letzteren schieden sich weiße, glänzende Nadelchen des Mononitrats aus. Direkt auskrystallisiert waren 0,9 g; aus der Mutterlauge wurden bei vorsichtigem Versetzen mit absolutem Äther weitere 0,3 g in denselben Nadelchen abgeschieden: Ausbeute also quantitativ.

Die Substanz erlitt bei 100° keinen Gewichtsverlust, war also frei von Krystallalkohol. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen begann sie sich von 160° an zu verfärben und war bei 200° völlig schwarz, ohne geschmolzen zu sein.

- I. 0,1170 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei 21° u. 775 mm Druck.
 II. 0,1202 g „ 16,5 ccm „ „ 16° u. 766 mm „ .

	Ber. für	Gef.	
	$C_6H_5O_4N_3Br$	I	II
N	15,79	15,69	16,13

Rotgelbes Dinitrat $(C_6H_7ON_2Br) \cdot (HNO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

1 g gelbes oder weißes Monobromsubstitutionsprodukt wurden in 20—30 ccm 2n-Salpetersäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Die Lösung schied beim Eindunsten im Vakuumexsiccator über Kali rötlich gelbe, scheinbar Pyramidenflächen zeigende Krystalle ab, die beim Trocknen über Schwefelsäure rasch, an der Luft langsam verwitterten. Im Glasrohr eingeschmolzen, waren sie ohne Verwitterung unbegrenzte Zeit haltbar. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen gaben sie unter Zusammensintern bei 100° ihr Krystallwasser ab, wurden dann wieder fest, färbten sich von 160° an dunkel und verpufften unter lebhafter Explosion — so daß einmal sogar der Schmelzpunktsapparat zerschlagen wurde — bei 196—197°.

0,2929 g verloren im Vakuum bei 100° 0,0422 H_2O .

	Ber. für $C_6H_5O_7N_4Br \cdot 3H_2O$	Gef.
H_2O	14,1	14,7

0,1517 g, wasserfrei, gaben 0,1322 CO_2 und 0,0388 H_2O .

0,1060 g, „ „ „ 14,5 ccm Stickgas bei 10° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5O_7N_4Br$	Gef.
C	21,89	23,77
H	2,75	2,86
N	17,00	16,17

Das beim Trocknen abgespaltene Krystallwasser reagierte sauer, so daß scheinbar etwas Salpetersäure mit abgespalten war. So erklärt sich der zu hoch gefundene Wert für Krystallwasser und dadurch auch der zu hohe Kohlenstoff- und etwas zu niedrige Stickstoffwert.

Dibrom-perbromid des Monobromacetylacetonharnstoffs,
 $(C_6H_7ON_2Br)Br_2$.

1. *Darstellung in destillierter Bromwasserstoffsäure.* 1 g gelbes oder farbloses (da ja in konz. Säure Umlagerung in die gelbe Modifikation erfolgt) Monobromsubstitutionsprodukt wurde in 50 ccm destillierter Bromwasserstoffsäure gelöst und zu der gelben Lösung 0,8 g Brom (1 Mol.), in 10 ccm destillierter Bromwasserstoffsäure gelöst, zugegeben. Nach Zugabe der Bromlösung blieb die Bromfarbe einen Augenblick lang bestehen, dann trat Aufhellung ein und gleichzeitig schieden sich chromgelbe Nadelchen aus. Nach Abkühlung auf 0° wurde der abgeschiedene Krystallbrei abfiltriert, mit destillierter Bromwasserstoffsäure gewaschen, gut abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet. Nach dreistündigem Trocknen wurden gewogen 1,6 g. Der Körper zeigte dann die folgenden Schmelzpunkterscheinungen: Er wurde von 160° an rasch dunkler, war bei 180° braunschwarz, bei 200° schwarz, ohne geschmolzen zu sein.

I.	0,1908 g,	3 Stunden getrocknet, gaben	0,3160 AgBr.
II.	0,1884 g,	48 „ „ „ „	0,2810 AgBr.
	Ber. für	Gef.	Ber. für
	$C_6H_7ON_2Br_3$	I. 70,48	$C_6H_8ON_2Br_4$
Br	66,09	II. 64,83	72,00

Bei der Umsetzung mit 50 ccm Wasser lieferten 0,6 g des 48 Stunden lang getrockneten Produktes: 0,4 g 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin. In der Lösung konnten nur Spuren 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin bzw. Monobromacetylacetonharnstoff nachgewiesen werden.

2. *Darstellung in Chloroform.* 1 g gelbes Monobromderivat wurde in 100 ccm trockenem Chloroform gelöst und in der Kälte mit 0,8 g Brom (in 10 ccm Chloroform gelöst) = 1 Mol. Brom versetzt. Der chromgelbe Körper, der sich rasch ausschied, wurde abgesaugt und nach zweistündigem Trocknen im Exsiccator über Natronkalk

und Paraffin gewogen: Erhalten 1,4 g. Der Körper zeigte dieselben Schmelzpunkterscheinungen wie das aus destillierter Bromwasserstoffsäure erhaltene Perbromid.

Bei der Umsetzung mit 70 ccm Wasser wurden aus 1,3 g dieses Produktes erhalten: 0,9 g Dibromdihydroxylkörper (4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydro-pyrimidin).

Dibrom-perbromid des 4,6 - Dimethyl- 5-brom-2-ketopyrimidins,
 $(C_6H_7ON_2Br)Br_2$.

1—2g farblores Monobromsubstitutionsprodukt, 4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin, wurde in 100 ccm trockenem Chloroform gelöst und unter Eiskühlung 0,4 g Brom, in 10 ccm Chloroform gelöst, zugegeben. Die Lösung, vorübergehend durch das zugegebene Brom gefärbt, schied innerhalb weniger Augenblicke einen gelben Körper aus, der sofort abfiltriert und kräftig abgepreßt wurde. Da der Körper beim Aufbewahren rasch heller wurde, unterblieb ein Trocknen im Exsiccator. Die erhaltenen 0,6 g wurden sofort nach dem Abfiltrieren mit 70 ccm Wasser verrieben, wobei 0,4 g Dibromdihydroxylkörper erhalten wurden. Wenn man das Perbromid bei Zimmertemperatur abscheidet oder es aufbewahrt, so geht es zunächst ziemlich rasch in einen farblosen Körper über, ohne daß Bromwasserstoffentwicklung zu bemerken ist.

Darstellung des Tribromides $(C_6H_7ON_2Br_3)$ (4,6-Dimethyl-5-dibrom-6-brom-2-ketopyrimidin).

Auf die Reindarstellung des Tribromides mußte nach den Ausführungen des theoretischen Teiles verzichtet werden. Es soll daher nur die Darstellung des Produktes beschrieben werden, das zu der Umsetzung mit Wasser und der Darstellung des Dibromsubstitutionsproduktes benutzt wurde: 4 g weißes Monobromderivat (4,6-Dimethyl-5-brom-2-ketopyrimidin) wurden in 80 ccm trockenem Chloroform gelöst und bei 30—40° mit einer Lösung von 3,8 g Brom in 20 ccm Chloroform (= 1 Mol. Brom) ver-

setzt. Einige Sekunden lang blieb die Farbe des Broms in der Lösung bestehen, dann schied sich spontan ein gelber Körper ab, der aber bereits nach einer Minute heller wurde. Unter Umschütteln wurde das Reaktionsgemisch mehrmals von neuem auf 30–40° angewärmt, wobei die Farbe des ausgeschiedenen Körpers ständig weiter zurückging. In dem Augenblicke, wo sich das Auftreten von Bromwasserstoffsäure durch Rauchen der Lösung bemerkbar machte, wurde der Versuch abgebrochen. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde die beinahe farblose Ausscheidung abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen. Es wurden erhalten 5,8 g, nach kurzem Trocknen im Exsiccator über Natronkalk und Paraffin gewogen. Das Produkt wies unter dem Mikroskop noch reichliche Mengen gelber Nadelchen neben farblosen auf. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen wurde der Körper bei 220–240° grau, dann rasch dunkler, war bei 300° noch nicht geschmolzen, aber völlig schwarz.

Obwohl das Produkt keineswegs einheitlich war, wurde eine Brombestimmung vorgenommen. Nach eintägigem Trocknen im Exsiccator:

0,1852 g gaben 0,2752 AgBr.

Ber. für $C_6H_4ON_2Br_3$

Br

65,93

Gef.

63,24

Der Körper ließ sich aus keinem indifferenten Lösungsmittel unverändert umkrystallisieren. Beim Erhitzen mit Chloroform ging eine Probe unter Bromwasserstoffabgabe langsam in Lösung, beim Erkalten krystallisierte in weißen Nadelchen derselbe Körper vom Zersetzungspunkt 160–170°, der auch bei der Umsetzung mit Wasser erhalten wurde. — Auch die bei der Darstellung des Tribromides erhaltene Chloroformmutterlauge lieferte beim Einengen unter Bromwasserstoffabgabe geringe Mengen des Körpers vom Zersetzungspunkt 160 bis 170°; außerdem aber auch Pentabromid, das aus den letzten Mutterlauen durch Ligroin gefällt und nach

Umkristallisieren aus Benzol durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Umsetzung des Tribromides mit Wasser:

- a) *Dibromacetylacetonharnstoff* ($C_6H_6ON_2Br_2$);
- b) *Bromwasserstoffsäures Salz des Monobromacetylacetonharnstoffs* ($C_6H_7ON_2Br$)HBr.

6 g Tribromid wurden mit 20 ccm Wasser von Zimmertemperatur verrieben und stehen gelassen. In der überstehenden Lösung war sofort Bromwasserstoff nachweisbar. Der nach einer halben Stunde abfiltrierte weiße Rückstand wog nach dem Trocknen im Exsiccator 1,8 g. Diese wurden nochmals mit 15 ccm Wasser zerrieben und wieder eine halbe Stunde unter Wasser stehen gelassen. Nach Abfiltrieren und Auswaschen mit reichlich Wasser wurde der Rückstand im Exsiccator getrocknet und wieder gewogen: 1,6. In 80 ccm 40° heißem Chloroform waren hiervon leicht löslich 1,2 g. 0,4 g, die beim Extrahieren mit Chloroform ungelöst blieben, erwiesen sich als Dibromdihydroxylkörper.

Aus der Chloroformlösung kristallisierte nach dem Einengen beim Abkühlen auf 0° ein fein kristallinischer weißer Körper aus; das Mikroskop ließ feine, weiße Nadelchen erkennen. Erhalten wurden 0,8 g, nach Trocknen im Exsiccator gewogen. Die Mutterlauge färbte sich beim Einengen und längerem Stehen rötlich, die aus ihr noch erhaltenen Krystalle waren ziemlich stark gefärbt und wurden vernachlässigt. — Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Chloroform zeigte der Körper die folgenden Schmelzpunktsercheinungen: Von 140—150°, je nach der Art des Erhitzens färbte er sich dunkler, war bei 160° schwarz und zersetzte sich bei 160—170° unter Aufblähen.

Die exsiccatorrockne Substanz lieferte die folgenden analytischen Daten:

0,2046 g gaben 0,2764 AgBr. ·
0,1992 g „ 0,2726 AgBr.

0,1030 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 20,5° und 744 mm Druck.
 0,1470 g „ 0,1370 CO₂ und 0,0278 H₂O.
 0,1358 g „ 0,1200 CO₂ „ 0,0276 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₆ H ₈ ON ₂ Br ₂	I	II
C	25,53	25,42	24,10
H	2,13	2,11	2,27
N	9,9	9,65	—
Br	56,7	57,49	58,24

Aus den vereinigten, wäßrigen Mutterlaugen, die bei der Umsetzung des Tribromides mit Wasser erhalten worden waren, krystallisierte beim Eindunsten im Exsiccator ein weißer Körper in feinen Nadeln aus. Derselbe ließ sich aus Methylalkohol gut umkrystallisieren. Da der Methylalkohol dabei aber stets eine rote Farbe annahm, so wurde die Substanz zunächst bei 100° getrocknet und in rohem Zustand analysiert, doch ergaben die Analysen etwas zu wenig Kohlenstoff und zu viel Brom.

Aus Methylalkohol krystallisierte die Substanz in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Wiewohl die Mutterlauge sich stets rot färbte, waren die abgesaugten Krystalle vollkommen weiß. Es wurden 2 g erhalten, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

0,2060 g gaben 0,2812 AgBr.
 0,1440 g „ 0,1328 CO₂ und 0,0406 H₂O.
 0,1596 g „ 13,9 ccm Stickgas bei 19° und 774 mm Druck.

	Ber. für C ₆ H ₈ ON ₂ Br ₂	Gef.
Br	56,34	58,09
C	25,34	25,15
H	2,81	3,15
N	9,85	9,79

Die Substanz wurde als das *bromwasserstoffsaurer Salz* des *Monobromacetylacetonharnstoffs* erkannt, das auch direkt aus Monobromacetylacetonharnstoff erhalten wurde. Eine Probe, in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, lieferte das Natriumsalz des Monobromsubstitutionsproduktes vom Zersetzungsp. 320—330°.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen begann

die Substanz sich von 180° an zu färben, wurde von 250° an rasch dunkler und war bei 300° schwarz, ohne geschmolzen zu sein.

Tetrabrom-perbromid des Monobromacetylacetonharnstoffs,
 $(C_6H_7ON_2Br)Br_4$.

Zu einer Lösung von 1 g Monobromacetylacetonharnstoff in 50 ccm destillierter Bromwasserstoffsäure wurden 1,6 g Br (= 2 Mol.) in 20 ccm destillierter Bromwasserstoffsäure zugegeben. Es schied sich nach einigen Sekunden spontan das oben beschriebene Dibrom-perbromid $(C_6H_7ON_2Br)Br_2$ aus, doch blieb die Lösung durch unverbrauchtes Brom tief gefärbt. Beim Stehen in der Kälte nahm jedoch der Niederschlag zusehends eine immer dunklere Farbe und eine andere Struktur an. Nach 24 Stunden wurde die rote, aus filzartig zusammenhängenden Nadelchen bestehende Masse abfiltriert, stark abgepreßt, mit wenig destillierter Bromwasserstoffsäure gewaschen und nach dreistündigem Stehen im Vakuum-exsiccator über Natronkalk und Phosphorpentoxyd gewogen: Es wurden erhalten 2,2 g.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen verhielt sich die Substanz ungefähr wie das Perbromid $(C_6H_7ON_2Br)Br_2$. Sie wurde von 160° an rasch dunkler und war bei 200° völlig schwarz, ohne geschmolzen zu sein. Sie rauchte auch nach dreistündigem Stehen über Natronkalk und Phosphorpentoxyd stark und roch intensiv nach Brom. Dieser rapiden Brom- und Bromwasserstoffabgabe wegen wurde bereits nach dreistündigem Trocknen der Gehalt an Brom bestimmt.

0,2047 g gaben 0,3634 AgBr.			
Ber. für $(C_6H_7ON_2Br)Br_4$	Gef.	Ber. für $(C_6H_7ON_2Br)HBrBr_4$	
Br	76,46	74,57	79,6

Bei der Umsetzung mit Wasser (einerlei mit welchen Mengen) geht das Produkt quantitativ in Dibromdihydroxylkörper, 4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydro-pyrimidin, über.

*Dibromdihydroxylverbindung:**4,6-Dimethyl-4,6-dioxy-5-dibrom-2-ketohydropyrimidin.*

Wird diese Substanz aus Acetylacetonharnstoff in wäßriger Lösung durch Zugabe von Brom (nach Evans¹⁾ von Bromwasser) hergestellt, so beobachtet man bei langsamem Eintropfen des Broms stets eine nur einen Moment bestehende gelbe Fällung, die sicherlich auf intermediäre Bildung des oben besprochenen Dibrom-perbromides zurückzuführen ist. Die Lösung nimmt keine Bromfarbe an, scheidet auch zunächst nichts aus. Bei weiterem Eintragen von Brom nimmt dann die Lösung vorübergehend Bromfarbe an, gleichzeitig beginnt sie die glänzenden, äußerst kleinen Nadelchen des Dibromdihydroxylkörpers abzuscheiden. Wird das Zufügen von Brom, dessen Farbe immer langsamer verschwindet, so lange fortgesetzt, bis die Bromfarbe bestehen bleibt, so ist aller Acetylacetonharnstoff als Dibromdihydroxylkörper abgeschieden, der nach Auswaschen mit Eiswasser sofort analysenrein ist. — Evans gibt an, daß sich der Körper aus Alkohol unverändert umkrystallisieren ließe. Dies ist jedoch nicht der Fall. Jedes Umkrystallisieren ist mit Verlusten verbunden. Die Substanz löst sich sowohl in Methyl- als Äthylalkohol *äußerst* schwer. Ein Teil krystallisiert beim Erkalten unverändert wieder aus. Ein anderer Teil aber erleidet eine tiefgreifende Veränderung. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Erhitzen sehr rasch, beim Stehen in der Kälte langsam, rot. Setzt man das Erhitzen eine Zeitlang fort, so wird die rote Farbe tief violett, ungefähr wie Permanganat. Aus der Lösung läßt sich dann ein tief violetter, in glänzenden Spießen krystallisierender Farbstoff isolieren.²⁾ In scheinbar denselben violetten Körper geht der Dibromdihydroxylkörper auch beim Kochen oder längeren Stehen mit Wasser über und

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 48, 494 (1893).

²⁾ Über ihn und seine farblosen Reduktionsprodukte soll später berichtet werden.

ebenso bei längerem Erhitzen auf 100° im Trockenschrank.

Der Dibromdihydroxylkörper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln: Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Ligroin äußerst schwer löslich. In Alkohol, Methylalkohol ist er bei Siedehitze ungefähr im Verhältnis 1:100 löslich, erleidet aber beim Auflösen die oben besprochene teilweise Veränderung. Schwefelkohlenstoff gegenüber zeigt die Substanz ein typisches Verhalten. Schon durch äußerst geringe Mengen wird der gut krystallisierte Körper in eine gelatinöse Masse verwandelt, ohne daß dabei etwas in Lösung geht. Auf Zusatz von anderen Lösungsmitteln, die sich mit Schwefelkohlenstoff mischen, scheidet das mit Schwefelkohlenstoff erhaltene Gel sofort wieder den Dibromdihydroxylkörper gut krystallisiert ab.

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen wird die Substanz von 120 — 140° grau und ist bei 160° schwarz, ohne geschmolzen zu sein. Sehr langsam färbt sie sich auch schwarz bei längerem Erhitzen auf 100° im Trockenschrank.¹⁾

Verhalten gegen 2 Mol. Natronlauge. 12,25 g Dibromdihydroxylkörper, in wenig Wasser suspendiert, wurden mit 3,19 g NaOH in 100 ccm Wasser versetzt. Der Körper ging mit neutraler Reaktion spielend in Lösung. Nach etwa 10 Minuten erwärmte sich die Lösung deutlich und schied spontan einen dicken Brei weißer Krystalle des Ausgangsmaterials aus: 5,8 g.

¹⁾ In allen Fällen, in denen es bei den beschriebenen Versuchen darauf ankam, den Dibromdihydroxylkörper zu identifizieren, ließ ich es nicht bei der Beobachtung der geschilderten Erscheinungen beim Erhitzen bewenden, sondern ich habe stets eine analytische Bestimmung (Brom oder Kohlenstoff und Wasserstoff) ausführen lassen: Auch die reinste Substanz zeigte zuweilen einen deutlichen Zersetzungspunkt, der zwischen 140 — 150° differierte, nämlich dann, wenn sie im Schmelzröhrchen zu fest zusammengepreßt war. Nur wenig verunreinigte Substanz hatte fast stets einen Zersetzungspunkt, der zwischen 130 — 150° differierte.

Spaltung mit 4 Mol. Natronlauge.

50 g Dibromdihydroxylkörper wurden mit 30 g Natriumhydroxyd (25,4 g theoret.) in 800 ccm Wasser versetzt. Der Körper ging spielend in Lösung. Als nach 2—3 Stunden eine Probe der stark alkalischen Lösung mit verdünnter Säure kein Ausgangsmaterial mehr ausschied, wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Eine Probe der sauren Flüssigkeit im Reagensglase schwach erwärmt, entwickelte Kohlendioxyd, und der früher erwähnte Geruch nach verbranntem Zucker machte sich besonders deutlich bemerkbar. Nachdem die erhaltene Lösung mit Wasser auf 1 Liter verdünnt war, erfolgte die Verarbeitung in zwei getrennten Portionen A) und B):

Portion A). 250 ccm der vorigen Lösung wurden mit Wasserdampf destilliert. In dem Destillat wurden reichliche Mengen Essigsäure nachgewiesen neben Spuren von Ameisensäure und Acetaldehyd (letztere herrührend von einem geringen Zerfall der mit Wasserdämpfen ja nicht flüchtigen Milchsäure). Der bei der Wasserdampfdestillation hinterbliebene Kolbenrückstand wurde dreimal mit größeren Mengen Äther ausgeäthert. Die getrockneten Ätherauszüge, auf dem Wasserbade eingedunstet, hinterließen einen wasserklaren, fast farblosen Sirup. Derselbe roch schwach nach verbranntem Zucker und war in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen. Er war in Wasser spielend löslich mit stark saurer Reaktion. Beim Trocknen im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxyd verlor die Substanz ständig an Gewicht und war nach zweitägigem Trocknen nicht mehr klar in Wasser löslich. Der stickstofffreie Körper gab dann Analysenresultate, die zwar für *Brenztraubensäure* stimmten:

0,2506 g gaben 0,3788 CO₂ und 0,1004 H₂O.

	Ber. für C ₃ H ₄ O ₃	Gef.
C	40,90	41,24
H	4,54	4,48

Doch kam diese Säure nicht in Betracht, da eine Prüfung mit Phenylhydrazin negativ verlief, Brenztraubensäure aber auch in stark verunreinigtem Zustand spielend ein sofort gut krystallinisches Phenylhydrazon liefert. Die Säure wurde als *Milchsäure* erkannt, für die sich 40.00 Proz. C und 5,5 Proz. H berechnen. Die zu hohen Kohlenstoff- und die zu niedrigen Wasserstoffwerte erklären sich ohne weiteres daraus, daß Milchsäure bei dem Trocknen über Phosphorpentoxyd ständig Wasser unter Lactidbildung verliert. Die nach dem Ausäthern der Milchsäure hinterbliebene Lösung wurde im Vakuum stark eingengt. Sie enthielt reichlich Ammoniak, nach dem Eindampfen mit Alkali zur Trockne wurde mit konz. Schwefelsäure Bromwasserstoff und Brom in Freiheit gesetzt.

Portion B). 750 ccm der obigen Lösung wurden 4—5 mal mit großen Mengen Äther ausgeäthert. Die getrockneten Ätherauszüge hinterließen, nach Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbade, 7 g eines dünnflüssigen Sirups, der außer nach Caramel auch nach Essigsäure roch. Bei der Destillation unter 14 mm Druck ging bei 30—40° eine wasserklare, dünne Flüssigkeit über, dann stieg das Thermometer langsam auf 90°, hierauf rasch auf 140°. Bei 90° und 140° wurden die Vorlagen gewechselt. Die ersten 2—3 Tropfen, die bei 140° übergingen, erstarrten in der mit Eis gekühlten Vorlage, wurden aber durch die nächsten Tropfen bereits wieder verflüssigt. Das Thermometer stieg rasch auf 158°. Zwischen 158° und 164° ging die Hauptmenge (ein dickes, farbloses Öl) über. Im Destillationskolben hinterblieb nur wenig eines schwarzen, zähen Harzes. Es wurde leider versäumt, die bei 140° übergehenden, in der Vorlage erstarrenden Tropfen gesondert aufzufangen, die reine Milchsäure dargestellt haben dürften, deren Siedepunkt unter 12 mm Druck bei 140° liegt.

Das zwischen 140 und 164° übergegangene Öl ($3\frac{1}{2}$ g)

wurde auch in einer Kältemischung nur halb fest. Bei Zimmertemperatur dickflüssig und trübe, löste es sich in Wasser unter Ausscheidung minimaler Mengen eines weißen Körpers zu einer stark sauer reagierenden Lösung.

Nach den Ergebnissen des vorigen Versuches waren als wahrscheinliche Spaltungsstücke des Dibromdihydroxylkörpers Essigsäure und Milchsäure zu erwarten. Das Studium der Literatur des letzteren Körpers bewies mir die Unzweckmäßigkeit meiner Versuchsanordnung, weil bei derselben durch die Destillation neben Milchsäure Acetylmilchsäure und die Anhydride der Milchsäure gebildet werden mußten. Durch Kochen mit Wasser und Zinkoxyd mußte sich aber aus diesem Gemisch neben essigsaurem Zink milchsaures Zink erhalten lassen:

2 $\frac{1}{2}$ g des Öles wurden mit 500 ccm Wasser und 5 g Zinkoxyd 14 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die abfiltrierte Lösung, auf dem Wasserbade bis auf 50 ccm eingengt und hierauf im Exsiccator zur Trockne gebracht, lieferte als Trockenrückstand eine glasige, nicht krystallisierende Masse. Wie Siegfried¹⁾ gezeigt hat, sind geringe Mengen acetylmilchsauren Zinks, die sich aus essigsaurem und milchsaurem Zink ständig zurückbilden, imstande, größere Mengen milchsaures Zink an der Krystallisation zu hindern.

Der glasige Rückstand wurde mit wenig Wasser klar gelöst, diese Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatte sich ein großer Teil des Salzes krystallinisch abgeschieden und bei vorsichtiger Zugabe von weiterem Alkohol schied sich auch der Rest krystallinisch ab. Das abfiltrierte Salz wurde nochmals derselben Reinigung durch Alkohol unterworfen. So gereinigt, krystallisierte das Salz dann auch spielend aus Wasser: Aus nicht zu weit eingengten Lösungen in weißen,

¹⁾ Siegfried, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2713 (1889).

glänzenden Nadelchen, aus stark eingeeengten in Krusten kleiner Krystalle. Eine Mischprobe des Salzes mit milchsaurem Zink zeigte unter dem Mikroskop nur einheitliche Krystalle. Es wurden erhalten nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein: 1,3 g milchsaures Zink.

0,4224 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,1384 ZnO.

	Ber. für $C_6H_{10}O_6Zn$	Gef.
Zn	26,86	26,43

Die bei der Destillation bei 30—40° übergegangene wasserklare, dünne Flüssigkeit roch intensiv nach Eisessig. Unter gewöhnlichem Druck kochte sie größtenteils bei 116—118°. Der bei 116—118° siedende Anteil erstarrte in einer Kältemischung, er bestand aus Essigsäure. Erhalten wurden 1,5 g.

Bromierung des Acetylacetonharnstoffs in Chloroform bei Siedehitze.

In einem mit angeschmolzenem Liebigkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben wurden 5 g peinlichst bei 120° entwässerter Acetylacetonharnstoff mit 180 ccm einer Brom-Chloroformlösung (16 g Brom in 100 ccm Chloroform gelöst) versetzt, wobei sofort gelbes Dibromid ausfiel, und zum Sieden erhitzt. Dabei entwich Bromwasserstoff. Als nach einer Stunde die zunächst noch vorhandene Bromfarbe verschwunden war, wurden abermals 40 ccm der Brom-Chloroformlösung zugegeben und nach 8 Stunden noch 80 ccm. Obwohl nach 10—12 Stunden die Lösung noch stark von Brom gefärbt war, wurde der Versuch (auch bei Wiederholungen desselben) jetzt abgebrochen, da das Entweichen von Bromwasserstoff stark nachließ. In der Lösung waren reichliche Mengen eines gelben Produktes suspendiert, das auch nach dem Absaugen und Waschen mit Ligroin intensiv nach Brom roch. (14,8 g, 1 Stunde im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet). Nach fünfmaligem Extrahieren mit je 50 ccm siedendem Benzol blieben

4,7 g ungelöst. Aus den Benzolauszügen krystallisierte in gelben Nadeln 8,5 g *Heptabromid*. Aus der Chloroformmutterlauge schieden sich nach starkem Einengen große Prismen des *Pentabromids* (9,5 g, aus Benzol krystallisiert) ab.

Der beim Extrahieren mit Benzol ungelöst gebliebene gelbe Rückstand von 4,7 g ging mit 150 ccm Wasser verrieben unter Entfärbung größtenteils in Lösung. Ungelöst blieben 0,8 g, die sich als Dibromdihydroxylkörper erwiesen. Die Substanz wurde im Schmelzpunktsröhrchen bei langsamer Steigerung der Temperatur bei 120° grau, von 140° an rasch zunehmend dunkel, bei 160° schwarz, ohne geschmolzen zu sein.

0,2086 g gaben 0,2468 AgBr.

	Ber. für $C_6H_{10}O_3N_2$	Gef.
Br	50,28	50,35

Die von dem Dibromdihydroxylkörper abfiltrierte Mutterlauge enthielt reichlich Bromwasserstoff. Die Hauptmenge der Lösung wurde nun eben alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade ziemlich weit eingeeengt. Hierbei schied sich schon in der Wärme das Monobromsubstitutionsprodukt in weißen Nadeln als Natriumsalz ab, und beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei. (2,1 g, einmal aus 2n-Natronlauge krystallisiert). Die Mutterlaugen des Natriumsalzes enthielten nur noch geringe Mengen des Monobromsubstitutionsprodukts neben Bromnatrium und Natriumcarbonat.

Pentabromid $C_6H_7ON_2Br_5$, *Pentabrom-4,6-dimethyl-2-ketohydropyrimidin*.

Der Körper krystallisiert aus Chloroform und Benzol in gut ausgebildeten, schwach gelben, fast farblosen Prismen. Schmelzpunkt bei 183—184°, nach einiger Zeit plötzliche stürmische Zersetzung unter Aufschäumen und Schwarzfärbung.

Das Pentabromid ist *sehr* leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, löslich

in Benzol, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

- I. 0,1950 g gaben 0,1014 CO₂ und 0,0185 H₂O.
 I. 0,2396 g „ 11,1 ccm Stickgas bei 19° u. 756,5 mm Druck.
 I. 0,2092 g „ 0,3800 AgBr.
 II. 0,2048 g „ 0,3750 AgBr.
 III. 0,2072 g „ 0,3748 AgBr.

	Ber. für C ₆ H ₇ ON ₂ Br ₅	Gef.		
		I	II	III
C	14,09	14,18	—	—
H	1,35	1,06	—	—
Br	76,45	77,30	77,92	76,98
N	5,36	5,30	—	—

Die Werte für Brom fielen wahrscheinlich deswegen so hoch aus, weil das Pentabromid ein äußerst beständiger Körper ist, der durch die Salpetersäure offenbar schwer vollständig zerstört wird, und weil dem Bromsilber etwas Kohle beigemengt bleibt. Für einen Körper mit einem Atom Brom mehr würde sich indessen 79,7 Proz. Br berechnen.

Beständigkeit des Pentabromides gegen Wasser. Wurden 2 g mit etwa 100 ccm Wasser 2—3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, so blieben 1,9 g unverändert. In der Mutterlauge ließen sich nur Spuren Bromwasserstoff nachweisen.

Natriumsalz des Pentabromids. 2,5 g Pentabromid, mit 50 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, gingen auf Zusatz von 5 ccm 2n-Natronlauge in der Kälte glatt in Lösung. Auf Zusatz von mehr Natronlauge schied sich in feinen, weißen Nadeln 2 g Natriumsalz ab. Aus der Mutterlauge hiervon schied sich nach Ansäuern mit Essigsäure 0,5 g Pentabromid ab. Quantitativ fällt das Natriumsalz des Pentabromids aus, wenn man die Lösung des Pentabromids in Alkohol mit alkoholischer Natronlauge versetzt. Es reagiert neutral und wird wohl von Essigsäure, nicht aber von Kohlensäure zersetzt.

0,1436 g gaben 0,0716 CO_2 und 0,0194 H_2O .

0,1954 g „ 0,3394 AgBr.

0,1820 g „ 0,0220 Na_2SO_4 .

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2\text{Br}_5\text{Na}$	Gef.
C	13,22	13,35
H	1,11	1,48
Br	73,36	73,92
Na	4,22	3,92

Bromwasserstoffadditionsprodukt des Pentabromids. Leitet man in die Lösung von 3 g Pentabromid in 50 ccm trockenem Chloroform unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit trocknen Bromwasserstoff ein, so scheidet sich nach einiger Zeit, wenn nämlich eine bestimmte Konzentration an Bromwasserstoff erreicht ist, ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, der dem Äußeren nach mit dem Heptabromid große Ähnlichkeit hat. Derselbe läßt sich aber nicht von der Lösung trennen, da er schon beim Abfiltrieren unter rapider Bromwasserstoffabgabe zerfällt. Daß seine Existenz von einer bestimmten Konzentration des Bromwasserstoffs im Lösungsmittel abhängig war, ließ sich leicht zeigen. Nach der Abscheidung des gelben Körpers durch genügend langes Einleiten von Bromwasserstoffgas in die Chloroformlösung wurde ein Strom peinlichst getrockneter Luft hindurchgeleitet, wobei der ausgeschiedene Körper rasch wieder in Lösung ging und durch Eindunsten im Vakuumexsiccator als Pentabromid zurückgewonnen wurde.

Dibrom-perbromid des Pentabrom-4,6-dimethyl-2-ketohydro-pyrimidins. Heptabromid ($\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}_5$) Br_2 .

Dasselbe läßt sich aus siedendem Benzol nur teilweise unverändert umkrystallisieren und setzt sich beim Erkalten in gelben, verfilzten Nadeln an den Gefäßwänden ab. Zum Teil geht es dabei jedoch unter Abgabe von Brom in Pentabromid über. Nach kurzem Trocknen im Kaliexsiccator wurde ein sehr unscharfer und je nach der Art des Erhitzens variabler Zersetzungspunkt zwischen 155—170° beobachtet. Nach eintägigem Trock-

nen im Kaliexsiccator gab die Substanz die folgenden Daten:

- I. 0,2026 g gaben 0,0890 CO₂ und 0,0400 H₂O.
 0,2892 g „ 0,5452 AgBr.
 II. 0,5053 g „ 0,1906 CO₂ und 0,0741 H₂O.
 0,1798 g „ 0,3400 AgBr.

Eine Probe, die nur 2 Stunden im Kaliexsiccator getrocknet worden war, gab folgende Daten:

- III. 0,1448 g gaben 0,0690 CO₂ und 0,0150 H₂O.
 0,1682 g „ 0,3222 AgBr.

	Ber. für (C ₆ H ₇ ON ₂ Br ₅)Br ₂	Gef.		
		I	II	III
C	10,55	11,98	10,29	10,32
H	1,03	2,22	1,64	1,15
Br	81,98	80,23	80,46	81,52

Wie aus den erheblich differierenden Werten ersichtlich wird, gibt die Substanz beim Aufbewahren auch in trockner Luft Brom ab; daher die zu hohen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff und die zu niedrigen für Brom bei den zuerst aufgeführten Analysen.

Aus dem Pentabromid läßt sich das Heptabromid quantitativ darstellen durch Zugabe von Brom zur Chloroformlösung: 2 g Pentabromid in 50 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 1,2 g Brom, in wenig Chloroform gelöst, versetzt. Es schied sich sofort das gelbe Heptabromid ab; Ausbeute 3 g.

Umgekehrt geht das Heptabromid in das Pentabromid über.

1,2 g Heptabromid wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol heiß gelöst. Die zuerst intensiv gelbe Lösung war nach zweitägigem Stehen farblos. Beim Abkühlen in Eis und Ankratzen der Gefäßwände krystallisierte Pentabromid vom Schmelzp. 183—184° aus.

2,2 g Heptabromid wurden in wenig Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und stehen gelassen. Die nach 2 Tagen völlig farblose Lösung enthält Pentabromid vom Schmelzp. 183° bis 184° krystallinisch ausgeschieden.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie
der Wissenschaften zu München.

Tetraphenylhydrazin und Hexaphenyläthan;

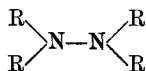
von *Heinrich Wieland*.

(IX. Abhandlung über aromatische Hydrazine.)

(Eingelaufen am 21. März 1911.)

Einleitung und allgemeiner Teil.

In mehreren Abhandlungen, die in den letzten vier Jahren in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“ erschienen sind¹⁾, habe ich, zum Teil in Gemeinschaft mit S. Gambarjan, über die Spaltungen berichtet, welche die tetraarylierten Hydrazine



durch Reagenzien von negativer Natur (HCl, H₂SO₄, Halogen, Essigsäure) an der Stickstoffbindung erleiden. Im Prinzip bestanden diese Spaltungen in einer Hydrolyse,

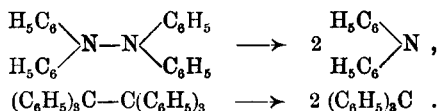
die zu *Diarylammin* $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \text{N} \text{H}$ und, wenigstens im ersten Sta-

dium, zu *Diarylhydoxylamin* $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \text{N} \text{OH}$ oder einem ihm

nahe verwandten Spaltstück $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \text{NCl}(\text{Br})$ führte. Die ursprünglichen Produkte der zweiten Hälfte waren bei ihrer großen Reaktionsfähigkeit nicht zu fassen, doch konnte durch das eingehende Studium ihrer weiteren Veränderungen (Umlagerungen und Kondensationen) der exakte Beweis für ihr primäres Auftreten geliefert werden. Die so äußerst leicht erfolgende Sprengung der Stickstoffbindung bei der untersuchten Körperklasse zeigte, daß für die Verkettung der beiden Stickstoffatome

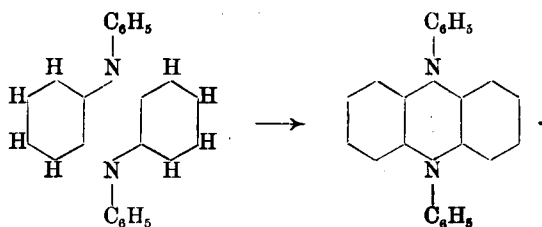
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1499, 3036 (1906); **40**, 4260 (1907); **41**, 3478, 3498, 3507 (1908); **43**, 699, 3260 (1910).

nur ein geringes Quantum von Affinitätsenergie zur Verfügung steht, eine Erscheinung, die schon zu Beginn der Untersuchung an die Analogie mit dem Kohlenstoffisologen, dem *Hexaphenyläthan*, denken ließ. Immerhin fehlte dieser Analogie bis jetzt die wichtige Parallele der *spontanen Dissoziation*, wie sie beim *Hexaphenyläthan* in seinem Zerfall zu *Triphenylmethyl*, im Auftreten des freien Radikals sich äußert. Nachdem die mannigfaltigen Formen der Spaltungsreaktionen in den zitierten Arbeiten ihre Klärung gefunden haben, bin ich seit etwa einem Jahr mit der Lösung der angedeuteten Frage beschäftigt. Es ist mir in der Tat gelungen zu beweisen, daß sich die Parallele zwischen Tetraphenylhydrazin und Hexaphenyläthan auch auf den so wichtigen Vorgang der Dissoziation ausdehnt, daß *durch Depolymerisation von Tetraphenylhydrazin das freie Radikal des Diphenylstickstoffs* $\text{H}_5\text{C}_6 > \text{N} \cdot$ entsteht, in prinzipiell gleicher Weise, wie aus *Hexaphenyläthan* das *Triphenylmethyl*.

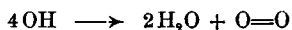


Die Dissoziationstemperatur des Tetraphenylhydrazins liegt bedeutend höher als die vom Hexaphenyläthan. Während hier eine 5 prozentige Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur schon zu etwa 3 Proz. in Triphenylmethyl dissoziiert ist, ist das erste Auftreten von Diphenylstickstoff erst bei 90° nachzuweisen. Unter diesen Bedingungen ist aber seine Veränderlichkeit eine so große, daß auf dem Weg der Molekulargewichtsbestimmung ein Nachweis oder gar eine Messung der Dissoziation nicht möglich war. Aus dem gleichen Grund gelingt es auch nicht, selbst bei raschem Abkühlen, die Umkehrbarkeit der Reaktion, wie beim Triphenylmethyl, darzutun. Diese Tatsache kann nicht überraschen, da auch Triphenylmethyl bei höherer Tem-

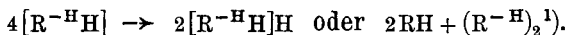
peratur (z. B. beim Kochen seiner Xylollösung) ziemlich rasch verändert wird. Die Veränderung ist in beiden Fällen wesensgleich. Sie besteht darin, daß ein Molekül des freien Radikals ein zweites reduziert. In der Stickstoffreihe entsteht *Diphenylamin*, während das reduzierende Radikal $[\text{C}_6\text{H}_5\text{—N—C}_6\text{H}_5 \text{ minus H}]$ sich zu *Diphenyldihydrophenazin* polymerisiert.



Aus Triphenylmethyl wird, wie ich im Zusammenhang mit der vorliegenden Untersuchung gefunden habe, in reichlicher Menge *Triphenylmethan* gebildet, neben einem dimolekularen Kohlenwasserstoff, der aus dem reduzierten Radikal $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \text{ minus H}]$ hervorgeht; darüber wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden. Hier sei nur noch hervorgehoben, daß die beim Diphenylstickstoff und beim Triphenylmethyl festgestellte Veränderung für die wasserstoffhaltigen Radikale typisch zu sein scheint. Wir finden sie im einfachsten Fall beim *Hydroxyl* wieder, das beispielsweise als entladenes Ion in seinem anodischen Zerfall in Sauerstoff und Wasser die prinzipiell gleiche Erscheinung zeigt



oder allgemein, wie oben

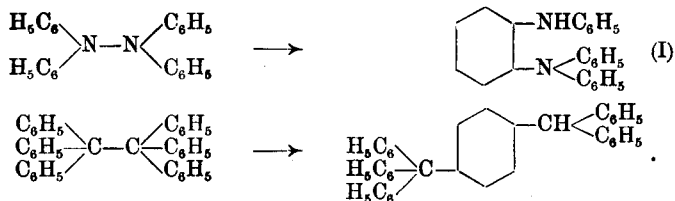


Von dem gleichen Gesichtspunkt aus kann auch der Zerfall des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff als Folge einer primären Hydroxyldissoziation angesehen werden:



¹⁾ $[\text{R}^{\text{—H}}\text{H}] = \text{R} = \text{freies Radikal}.$

Neben den erwähnten Endprodukten der Spaltung des Tetraphenylhydrazins, die schon nach kurzem Kochen seiner Toluollösung vollständig ist, tritt noch in einer Menge von beiläufig 10 Proz. ein Isomeres des Tetraphenylhydrazins auf, das *o*-Anilinothriphenylamin (Formel I). Man kann annehmen, daß diese isomere Base auf Grund einer Semidinumlagerung aus dem nicht dissoziierten Tetraphenylhydrazin intramolekular hervorgegangen ist. Auch diese Umwandlung findet ihre Parallele beim Hexaphenyläthan in dessen Isomerisation zum Benzhydryltetraphenylmethan (Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum), mit dem einzigen Unterschied, daß hier die abgestoßene Hälfte in die p-Stellung geht.



Es macht natürlich auch keinerlei Schwierigkeiten, die Entstehung des stabilen Isomeren aus einer Polymerisation des freien Radikals abzuleiten. Ich gebe dem oben gegebenen Erklärungsversuch wegen der Analogie mit der Semidinumlagerung den Vorzug.

Die geschilderte Art, nach der sich Tetraphenylhydrazin unter dem Einfluß erhöhter Temperatur verändert, enthält trotz der weitgehenden Analogie mit dem Hexaphenyläthan keinen scharfen Beweis dafür, daß wirklich intermediär Diphenylstickstoff auftritt. Erst die Möglichkeit, die Verbindung in der Dissoziationslösung abzufangen, brachte die sichere Gewähr für seine Existenz. Diese gelang mit *Stichoxyd*, dem anorganischen Verwandten des Diphenylstickstoffs. Beim Einleiten dieses Gases in die Toluollösung von Tetraphenylhydrazin bei 90° entsteht in kurzer Zeit quantitativ *Diphenylnitrosamin*, eine Verbindung der beiden zweiwertigen Stick-

stoffradikale, deren Dissoziationsspannung bei den vorliegenden Bedingungen nahezu gleich Null ist.



Ebenso glatt verläuft die Bildung des p-Ditolyl-nitrosamins aus p-Tetratolyhydrazin. Unter den gleichen Verhältnissen wie mit Stickoxyd vereinigen sich Diphenyl- und Ditolylstickstoff auch mit dem freien Radikal *Triphenylmethyl* glatt zu dem stabilen *Triphenylmethyldiphenyl-* bzw. *-ditolyl-amin*.



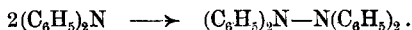
Die Dissoziationsverhältnisse der kombinierten Radikale $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{NO}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ werden im folgenden noch behandelt werden.

Die angeführten chemischen Beweise für die Dissoziation des Tetraphenylhydrazins in Diphenylstickstoff erhalten nun weiter eine schöne und wichtige Unterstützung auf physikalischem Wege durch die Erscheinungen, die sich bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen auf Tetraphenylhydrazin und seine Derivate bemerkbar machen. Nach der wohl allgemein akzeptierten Theorie von E. Goldstein sind die Färbungen, die gewisse Metallsalze bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen annehmen, zurückzuführen auf eine Dissoziation der bestrahlten Moleküle in Atome. So bildet sich beispielsweise aus Natriumsalzen die feste Lösung von Spuren elementaren Natriums in unverändertem Salz. In vielen Fällen ist diese Dissoziation reversibel. So hat Goldstein¹⁾ bei vielen Ammoniumsalzen wahrgenommen, daß die während der Bestrahlung auftretenden Farben nach der Unterbrechung mehr oder weniger rasch wieder verschwinden, indem eben die dissoziierten Komplexe sich wieder vereinigen. Schlenk²⁾ hat in Gemeinschaft mit

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1979 (1903).

²⁾ Diese Annalen **372**, 14 (1910).

A. Herzenstein das Verhalten der „salzähnlichen“ (farblosen) Triarylmethylchloride studiert und hat hierbei das Phänomen der Dissoziation in Chlor und „Methyl“ an dem Auftreten der den „Methylen“ eigenen Färbung festgestellt. *Die Tetraarylhidrazine nehmen nun bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen ebenfalls äußerst charakteristische Färbungen an, die nach der Bestrahlung wieder vollständig abklingen.* Gleichzeitig tritt eine prachtvoll blaue Phosphoreszenz auf. Tetraphenylhydrazin färbt sich sehr rasch intensiv smaragdgrün, die p-substituierten Tetra-tolyl- und -biphenylhydrazine werden dunkelgelb. Nach Aussetzen der Bestrahlung werden die Präparate alsbald wieder völlig farblos. Daraus scheint hervorzugehen, daß unter den hier bestehenden Bedingungen der Dissoziation — die Präparate wurden mit flüssiger Luft gekühlt — der Vorgang wie beim Triphenylmethyl reversibel ist.

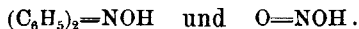


Auch läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, daß die Farbe des Diphenylstickstoffs grün, die seiner tetra-substituierten Derivate gelb ist. Diese Farben treten sehr flüchtig auf, wenn man die Lösungen der Hydrazine vorsichtig auf ihre Dissoziationstemperatur erhitzt, und es ließen sich aus diesen, an sich nicht vollwertigen Beobachtungen die durch die Kathodenstrahlen erzeugten Färbungen vorhersagen.

Die bis jetzt vorliegenden Tatsachen über die Natur des Diphenylstickstoffs zeigen, daß zwei Benzolkerne einen prinzipiell ähnlichen Einfluß auf die Affinitätsverhältnisse des Stickstoffatoms ausüben können, wie der Sauerstoff im Stickoxyd. Die Parallele geht, über die Ähnlichkeit der freien Radikale hinaus, auch auf die Derivate über, und zwar habe ich vor kurzem, gemeinsam mit E. Wecker, gezeigt¹⁾, daß das in seinen Reaktionen scharf erkennbare β -Diphenylhydroxylamin in seiner

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3264 (1910).

Unbeständigkeit und in der großen Reaktionsfähigkeit seiner Hydroxylgruppe aufs genaueste der salpetrigen Säure gleicht.



Naturgemäß schließen sich als nächste Folge der auf dem vorliegenden Gebiet gemachten Entdeckungen eine Reihe systematischer Versuche an, Derivate des Hydrazins zu erhalten, die in der Haftfestigkeit der Stickstoffatome zwischen Stickoxyd und Tetraphenylhydrazin liegen, bei denen also die Dissoziation unter Bedingungen erfolgt, die die Existenz des freien Radikals weniger gefährden. Der Weg, den W. Schlenk mit so schönem Erfolg bei den Triarylmethylen beschritten hat¹⁾, die Untersuchung der Biphenyl-derivate, führte hier zu einer Verbindung mit *geringerer* Dissoziationstendenz. *Tetrabiphenylhydrazin*, über das in der folgenden Abhandlung berichtet wird, zeigt, obwohl in seinen Reaktionen dem Tetraphenyl- bzw. Tetratolyhydrazin vollkommen entsprechend, erheblich festeren Zusammenhang am Stickstoff. Über die Erfahrungen, die an andersartigen ditertiären Hydrazinen gemacht wurden, wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Spezieller Teil.

I. Kapitel. Die Veränderung des Tetraphenylhydrazins in siedendem Toluol.

(Gemeinsam mit *Hans Lecher*.)

Erhitzt man Tetraphenylhydrazin in Toluol zum Sieden, so nimmt die Lösung anfangs eine grüne, rasch bräunlich werdende Farbe an, die aber auch bei sofortigem Abkühlen nicht wieder verschwindet oder auch nur merklich zurückgeht; wir können deshalb die auftretende Farbe nicht auf die Entstehung des Diphenylstickstoffs zurückführen, müssen vielmehr annehmen, daß er sich bei der Dissoziationstemperatur mit großer Ge-

¹⁾ Diese *Annalen* **372**, 1 (1910).

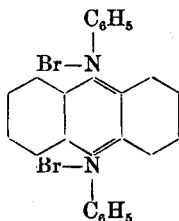
schwindigkeit weiter verändert hat. Um die Produkte dieser Zersetzung zu studieren, haben wir jeweils 20 g Tetraphenylhydrazin in 100 ccm Toluol $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei die atmosphärische Luft durch Kohlendioxyd ferngehalten wurde. Hierauf wurde aus der grüngefärbten Lösung das Toluol im Vakuum fast vollständig wegdestilliert, und der ölige Rückstand mit etwa 150 ccm Äther versetzt. Nach 15 stündigem Stehen hat sich das *Diphenyldihydrophenazin* in fein krystallinischer Form abgeschieden; es wird abgesaugt und mit Äther gut ausgewaschen. Ausbeute etwa 7 g. Zur Reinigung krystallisiert man das schwach grüngefärbte Präparat aus Benzol-Alkohol um, indem man in heißem Benzol löst, von unlöslichen gallertartigen Anteilen abfiltriert und das Filtrat mit dem doppelten Volumen Alkohol überschichtet. Nach 12 stündigem Stehen erhält man eine weit ansehnlichere, fast farblose Krystallisation, und nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation wird die Substanz farblos in sehr feinen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 172—175°. Die Analysensubstanz wurde bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum der Quecksilberluftpumpe getrocknet.

0,1643 g	gaben	0,5201 CO ₂	und	0,0863 H ₂ O.
0,1632 g	„	0,5185 CO ₂	und	0,0832 H ₂ O.
0,1598 g	„	12,5 ccm Stickgas	bei 20° und	720 mm Druck.
0,1775 g	„	13,3 ccm Stickgas	bei 20° und	729 mm Druck.
	Ber. für	C ₂₄ H ₁₈ N ₂	Gef.	
C		86,15	86,32	86,65
H		5,44	5,88	5,70
N		8,41	8,42	8,19

Schwer löslich in Äther, kaum in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Benzol, leichter in Chloroform. Das Phenazin färbt sich beim Liegen an der Luft bald grün, da es in der sauren Atmosphäre des Laboratoriums leicht zum o-chinoiden Salz oxydiert wird. Die Lösungen der Substanz, namentlich die in Benzol, machen den Eindruck kolloidaler Lösungen; dies

kommt auch in den Resultaten der Molekulargewichtsbestimmung zum Ausdruck, die auf eine starke Assoziation in Lösung hinweisen (Mol.-Gew. gefunden 919, anstatt 334).

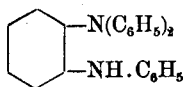
Charakteristisch für das Phenazinderivat ist sein dunkelgrünes Bromid, das man durch Zutropfen der berechneten Menge Brom (1 Mol.) in Benzol als körniges, aber nicht krystallisiertes Pulver erhält. Durch einen besonderen Versuch in Chloroformlösung haben wir uns überzeugt, daß 1 Mol. Brom, d. h. die für die Bildung des o-chinoiden Bromids



nötige Menge verbraucht wird.

Das Bromid ist unlöslich in Benzol und Äther, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Chloroform mit prächtig smaragdgrüner, intensiver Farbe. Durch Zinkstaub und Eisessig wird es in alkoholischer Suspension leicht zum Dihydrophenazinderivat zurück reduziert, das sich dabei abscheidet und nach dem Umkrystallisieren wie oben identifiziert wurde.

Im Ätherfiltrat von der ersten Krystallisation des Perazins befinden sich außer einem gelösten Rest von diesem Körper das *Diphenylamin* und das stabile Isomere des Tetraphenylhydrazins, das *o-Anilinotriphenylamin*.



Zur Trennung der drei Substanzen verfährt man wie folgt: Der Äther wird bis auf 30—40 ccm abdestilliert und der Rückstand unter stetem Schütteln in 300 ccm warmes Gasolin eingegossen. Auf diese Weise wird das Diphenyl-

amin in Lösung gehalten, während seine Begleiter in öligor Form ausfallen. Aus der Gasolinlösung gewinnt man das Diphenylamin sofort nahezu rein (7—8 g). Die ölige Abscheidung, die man mehrere Male mit heißem Gasolin gewaschen hat, nimmt man hierauf in wenig Äther auf und versetzt diese Lösung mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Alkohol. Die entstehende Trübung, der man zweckmäßig einige Impfkristalle Phenoperazin zugibt, wird nach einigem Stehen krystallinisch. Diese undeutliche Krystallisation enthält geringe Mengen von der oben erwähnten Base; deren Hauptmenge steckt aber im Filtrat. Man läßt dieses in einer offenen Schale langsam verdunsten und erhält so, wenn der Äther zum größten Teil weggegangen ist, die Substanz in festem, farblosem aber nicht krystallisiertem Zustand. Dagegen krystallisiert das *Chlorhydrat* beim Stehen der mit ätherischer Salzsäure versetzten Ätherlösung. Auf diesem Weg ist eine Abtrennung vom nicht basischen Phenazin möglich. Die amorphe Base schmilzt unscharf bei 85° zu einer grünen Flüssigkeit.

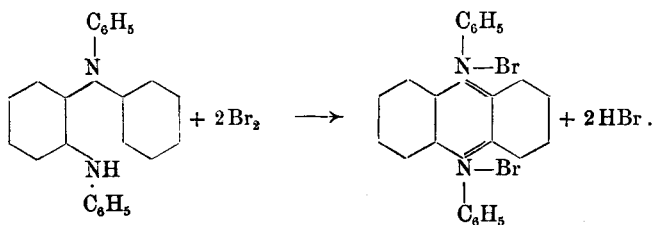
0,1382 g gaben 0,4323 CO_2 und 0,0744 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gef.
C	85,64	85,31
H	6,01	6,02

Die Base, die beim Verdunsten ihrer Lösungen meist als Harz¹⁾ erhalten wird, ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig.

Die Konstitution der Base wird bewiesen durch ihren Übergang in das o-chinoide grüne Bromid des Perazoniums, der bei der Einwirkung von Brom *unter Bromwasserstoffentwicklung* erfolgt:

¹⁾ Die geringe Neigung der Verbindung, zu krystallisieren, erinnert an die Erfahrungen, die S. Gambarjan beim *p-Chloranilinotriphenylamin* gemacht hat [Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3509 (1908)]; sie haben uns davon abgehalten, viel Zeit auf Krystallisierungsversuche zu verwenden.



Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entstand aus dem Bromid glatt *Diphenyldihydrophenazin*, nachgewiesen durch Schmelzpunkt, Mischprobe und durch seine Eigenschaften.

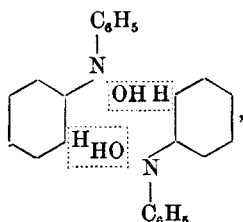
Die letzten alkoholischen Laugen enthalten noch neben der Base Diphenylamin, dessen Menge, ebenso wie die des Phenazinderivats, im ganzen auf etwa 9 g anwächst.

Der Mechanismus der Farbreaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure.

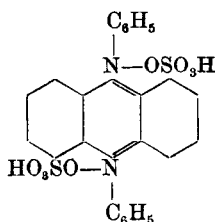
Die Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure dient bekanntlich als vielbenutztes diagnostisches Hilfsmittel zur Erkennung von Oxydantien, speziell der Salpetersäure und der salpetrigen Säure. Es wurde schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß der eigentliche Träger dieser Farbreaktion das bei der Oxydation von Diphenylamin entstehende *Tetraphenylhydrazin* sei, wie sich aber daraus der blaue Farbstoff bilde, darüber konnten bisher nur Vermutungen aufgestellt werden.¹⁾ Durch die Darstellung und Untersuchung des Diphenyldihydrophenazins (Phenoperazins) schwinden jetzt die letzten Unklarheiten. Wir haben mit Sicherheit festgestellt, daß der blaue Farbstoff der Diphenylaminreaktion mit dem sauren Sulfat des (o-chinoiden) Phenoperazoniums identisch ist, und kennen nunmehr den Verlauf der Reaktion in allen seinen Phasen: das zuerst auftretende Tetraphenylhydrazin wird zerlegt in Diphenylamin und Di-

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3500 (1908).

phenylhydroxylamin; dieses kondensiert sich sofort zu *Phenoperazin*



das seinerseits zum o-chinoiden Sulfat



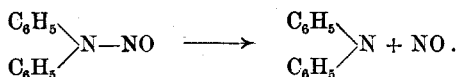
oxydiert wird. Durch vorsichtigen Wasserzusatz zu der blauvioletten Schwefelsäurelösung entsteht das normale grüne Sulfat, mag man vom Phenazin selbst ausgehen oder von der aus Diphenylamin entstandenen Oxydationslösung. Die Empfindlichkeit dieser Farbreaktion, die für das Diphenylamin selbst wenig groß ist, ist für das Phenoperazin eine ganz außerordentliche; es genügen die minimalsten Mengen, in Schwefelsäure gelöst, um mit Oxydationsmitteln die intensive Färbung zu geben. Die rasch bereitete Lösung des Perazins in konz. Schwefelsäure ist so gut wie farblos, sie wird aber infolge von Oxydation bald grün.

II. Kapitel. Tetraphenylhydrazin und Stickoxyd.

Leitet man in die verdünnte, siedende Lösung von Tetraphenyl- oder Tetratolyldiazin in *Benzol* unter sorgfältigem Ausschluß von Luft eine Stunde lang Stickoxyd ein, so erhält man keine nachweisbaren Mengen von Nitrosamin. Dagegen werden unter den gleichen Bedingungen in einer Toluollösung (3 g Substanz in 25 ccm

Toluol) auf dem siedenden Wasserbad (bei 90—95°) schon nach 20—30 Minuten die Hydrazine quantitativ und glatt in die Diarylnitrosamine übergeführt. Nach dem Abdestillieren des Toluols im Vakuum — dabei wurde vor Zutritt von Luft die NO-Atmosphäre durch Kohlendioxyd weggenommen — hinterbleibt in beiden Fällen die orangegelbe, durchaus einheitliche Krystallisation der Nitrosamine. Sie wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol vollkommen gereinigt und an den Schmelzpunkten (Mischprobe) und den Eigenschaften leicht und sicher identifiziert. Zum Überfluß wurden noch durch Reduktion die Hydrazine daraus dargestellt. p-Nitrosodiphenylamin entsteht bei der Reaktion auch nicht in Spuren.

Bei den nahen Beziehungen zwischen Stickoxyd und Diphenylstickstoff war zu erwarten, daß auch Diphenylnitrosamin bei gesteigerter Temperatur in die beiden Komponenten dissoziieren werde, daß also der eben beschriebene Prozeß reversibel sei.



Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt. *Alle* daraufhin geprüften *aromatischen Nitrosamine spalten bei Temperaturen von ungefähr 130° fast quantitativ Stickoxyd ab*. Leider erfährt bei diesen extremen Entstehungsverhältnissen der Diphenylstickstoff nicht die glatte Weiterveränderung, wie sie oben beschrieben ist. Von ihren Produkten, *Diarylamin* und *Perazin*, entsteht zwar das erste in nahezu der erwarteten Menge (60—90 Proz. der Theorie), dagegen konnte bei der Dissoziation von Diphenylnitrosamin das Phenazinderivat nur zu einem kleinen Bruchteil mit Hilfe des grünen Bromids isoliert werden, und auch so nur in unreinem Zustand, der, obwohl alle Eigenschaften übereinstimmten, eine absolut *scharfe* Identifizierung nicht gestattete. Bei der Wichtigkeit dieser Reaktion soll sie in größerem Maßstab wiederholt werden.

Nachstehend seien einige quantitative Versuche wiedergegeben.

0,5 g Diphenylnitrosamin, in 5 ccm Xylol im CO₂-Strom gekocht, gaben nach einer Stunde 49,5 ccm NO (über KOH 1:1 aufgefangen) = 80 Proz. der Theorie.

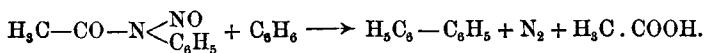
3 g der gleichen Substanz, in 15 ccm Xylol, gaben nach 30 Minuten 115, nach 45 Minuten 215, nach 55 Minuten 315, nach 80 Minuten 345 ccm NO = 90 Proz.

0,67 g gaben, im Metallbad bis auf 200° erhitzt, 79 ccm N = 95 Proz. der Theorie.

Die Stickoxydabspaltung der Nitrosamine geht besonders leicht in siedendem Eisessig vor sich. So gaben 0,7 g *p*-Ditolylnitrosamin nach 20 Minuten 68 ccm NO (= 11,7 Proz., ber. 13,3). 0,5 g *p*-Dianisylnitrosamin 50,2 ccm NO = 12 Proz., ber. 11,7.

Hierbei werden aus dem Diarylstickstoff neben Diarylamin Farbstoffe gebildet, deren Untersuchung noch fehlt.

Die *Nitroso-arylamide*, wie z. B. Nitrosoacetanilid $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ zeigen einen ganz anderen Charakter der Nitrosogruppe. Wie Bamberger¹⁾ festgestellt hat¹⁾, reagieren sie, obwohl in die Komponenten rückwärts spaltbar, ganz und gar wie Diazoester, setzen sich unter anderem schon in der Kälte mit Benzol um. Dabei entsteht aus der oben beigezogenen Verbindung *Diphenylstickstoff* und *Essigsäure*:



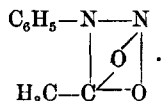
Bekannt ist ja auch ihre Zerlegung durch Alkali in Diazotat und Acetat.²⁾ Über diese nahe Verwandtschaft mit den Diazokörpern wurde ich nachdrücklich belehrt bei dem Versuch, zu prüfen, ob nicht in indifferentem Lösungsmittel, wie bei den Nitrosaminen, doch Stickoxyd

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 915 (1894); 42, 3590 (1909).

²⁾ v. Pechmann und Probenius, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 651 (1894); siehe auch Bamberger, ebenda S. 915.

abgegeben werde. 5 g der Verbindung, in der 10 fachen Menge Ligroin vorsichtig erwärmt, explodierten schon bei 50° mit einer an die Diazoniumsalze erinnernden Heftigkeit. Durch einen ruhiger verlaufenen Vorversuch mit 0,5 g hatte ich festgestellt, daß keine Spur Stickoxyd, dagegen über 80 Proz. der Theorie an *Stickstoff* unter diesen Umständen entbunden werden (60 ccm N bei 16° und 722 mm Druck).

Wollte man die Nitrosoformel, in der sich offenbar die Eigenschaften der Körperklasse schlecht ausprägen, durch eine andere ersetzen, so wäre wohl die folgende die angemessenste:



In ihr sind $-\text{N}=\text{O}$ und $>\text{C}=\text{O}$ intramolekular zum Vierring vereinigt, der je nach den Bedingungen nach verschiedenen Richtungen hin wieder gesprengt werden kann.¹⁾

III. Kapitel. Tetraphenylhydrazin und Triphenylmethyl.

(Gemeinsam mit Hans Lecher.)

Die Lösung von 3,5 g Tetraphenylhydrazin und 4,8 g Triphenylmethyl in 30 ccm Toluol wird unter sorgfältigem Luftausschluß eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt; die anfangs gelbe Farbe des Triphenylmethyls weicht gegen Ende einer grünen, die von der Zersetzung des Tetraphenylhydrazins herrührt. Beim Stehen über Nacht krystallisiert das Reaktionsprodukt, das *Triphenylmethyldiphenylamin* $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in großen, glasglänzenden Nadeln aus. Seine Menge vermehrt sich noch etwas beim Einengen der Mutterlauge im Vakuum. Gesamtausbeute 6 g = 74 Proz. der Theorie. Zur Analyse wurde nochmals aus Toluol umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt bei 172° zu einer roten Flüssigkeit, färbt sich aber schon lange vorher infolge von Dissoziation gelb

¹⁾ Vgl. dazu H. Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 524 (1911).

(vgl. unten). Löslichkeit gering in Alkohol, Äther, kaltem Benzol, Toluol.

0,1087 g	gaben	0,3612 CO ₂	und	0,0613 H ₂ O.
0,2273 g	„	7,2 cem	Stickgas bei 16°	und 732 mm Druck.
	Ber. für	C ₃₁ H ₂₃ N		Gef.
C		90,44		90,63
H		6,15		6,31
N		3,40		3,54

Konz. Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit grünstichig gelber Farbe auf; dabei findet Zerlegung in Triphenylcarbinol und Diphenylamin statt. 2 g wurden in der Reibschale in 10 cem konz. Schwefelsäure angerieben, nachdem alles in Lösung gegangen war, zersetzte man mit Eis, saugte den Niederschlag ab, löste ihn nach dem Trocknen in Äther — etwas grünes Harz blieb hierbei ungelöst — und fällte mit ätherischer Salzsäure das Diphenylamin als Chlorhydrat aus. 0,9 g = 90 Proz. der Theorie. Im Äther blieb das Triphenylcarbinol, zum Teil in das Chlorid verwandelt. Der feste Rückstand (1,2 g = 98 Proz. der Theorie) wurde kurz mit Natronlauge aufgekocht und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den scharfen Schmelzpunkt (159°) und die Eigenschaften des Triphenylcarbinols.

Wie die Diarylnitrosamine, so dissoziiert auch das Kombinationsprodukt mit Triphenylmethyl in siedendem Xylol in die Komponenten, und man hat in ihm daher ein haltbares Dauerpräparat, um die Eigenschaften des Triphenylmethyls zu demonstrieren. Die heiße granatrote Lösung läßt sich durch Einschütteln von Luft (Übergang in das Peroxyd), aber auch durch rasches Abkühlen (Zurückdrängung der Dissoziation) fast völlig entfärben.

In ganz entsprechender Weise reagieren Tetratolylhydrazin und Triphenylmethyl miteinander. Man tut hier gut, wegen der größeren Löslichkeit des Reaktionsprodukts in konzentrierterer Lösung zu arbeiten. *Triphenylmethyl-p-ditolylamin* zeigt nicht nur im äußeren Habitus, sondern auch im chemischen Verhalten die größte Ähnlichkeit mit der Grundsubstanz; die Dissoziation in die freien

Radikale erfolgt hier bei etwas höherer Temperatur. Die reine, aus Benzol-Alkohol umkrystallisierte, farblose Substanz schmilzt bei 164° zu einer roten Flüssigkeit, beginnt aber schon früher sich dunkler zu färben.

0,1450 g gaben 0,4779 CO_2 und 0,0922 H_2O .

0,1385 g „ 4,3 ccm Stickgas bei 18° und 718 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}$	Gef.
C	90,14	89,89
H	6,67	7,11
N	3,19	3,37

IV. Kapitel. Die Wirkung der Kathodenstrahlen auf die Tetraarylhydrazine

wurde in dem von Goldstein konstruierten, höchst zweckmäßigen Apparat geprüft, für dessen freundliche Überlassung ich Herrn Kollegen Schlenk zu Dank verpflichtet bin. Das Vakuum wird hierbei durch die gasbindende Wirkung von Holzkohle geliefert, die durch flüssige Luft gekühlt ist; die zu bestrahlenden Präparate werden in der gleichen Weise gekühlt. Tetraphenylhydrazin und die symmetrischen *p-Ditolyl-* und *p-Dianisyl*diphenylhydrazine und Tetrabiphenylhydrazin ließen die Röhre in prächtig blauer Phosphoreszenz erstrahlen, die zu Anfang manchmal in einzelnen Büscheln aus der festen Substanz emporstieg (besonders schön bei der letztgenannten Verbindung zu beobachten). Dabei färben sich die drei zuerst aufgeführten Substanzen schon nach wenigen Sekunden grün; nach $\frac{1}{2}$ Minute ist die Farbe sehr intensiv. Sie verschwindet in wenigen Minuten nach dem Ausschalten der Bestrahlung wieder ganz und gar, die Hydrazine sind im Aussehen und im Schmelzpunkt vollständig unverändert. *p-Tetrabiphenylhydrazin* und *Tetratolylhydrazin* färben sich, ebenfalls reversibel, dunkel gelb. Dagegen ist beim *Diphenylnitrosamin* eine Vertiefung der Farbe kaum bemerkbar und *Benzophenonketazin* (vgl. die übernächste Abhandlung) wird infolge von geringfügiger Zersetzung lediglich schwach grau gefärbt; diese schwache Zersetzungsfarbe bleibt bestehen.

Über Tetra-biphenylhydrazin;

von *Heinrich Wieland* und *Arthur Süsser*.

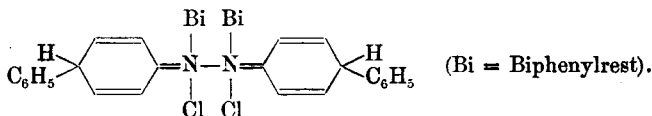
[X. Mitteilung über aromatische Hydrazine.]

(Eingelaufen am 21. März 1911.)

Die Erwartung, die Einführung von vier Biphenylgruppen in das Molekül des Hydrazins möchte, ähnlich wie in der Reihe des Hexaarylthans, das Bestreben zur Dissoziation am Stickstoff steigern, hat sich, wie schon in der ersten Abhandlung erwähnt, leider nicht erfüllt: Der Zerfall des Tetrabiphenylhydrazins tritt im Gegenteil um ein wenig schwieriger ein, als beim Tetraphenylhydrazin. Immerhin hat die Untersuchung der neuen Verbindung außer der Bestätigung der am Tetraphenyl- und Tetratolyldiazin studierten Spaltungsreaktionen manchen neuen Einblick in die Natur der ditertiären Hydrazine gewährt, so daß die darauf verwendete Arbeit nicht ohne Gewinn geblieben ist.

Das Hydrazin wurde gewonnen durch Oxydation von Dibiphenylamin mit Permanganat in Acetonlösung. In ihren Eigenschaften gleicht die Verbindung weit mehr dem Tetratolyldiazin, als dem Tetraphenylhydrazin; sie zeigt also den Charakter eines p-phenylsubstituierten Tetraphenylhydrazins und nicht den eines Reaktionshomologen, in dem das durchlaufende Biphenylsystem einem Benzolkern adäquat ist. Von den Spaltungen an der Stickstoffbrücke hat hier die durch Chlorwasserstoff bewirkte ein besonders anschauliches Resultat ergeben. Die Einwirkung von ätherischer Salzsäure führt in der ersten Phase zu einem dunkelgrünen Chlorhydrat, in dem 2 Mol. Chlorwasserstoff addiert sind. Bei raschem Arbeiten kann dieses primäre, sehr unbeständige Salz durch verdünnte Alkalien wieder in die Komponenten zerlegt werden; es ist also ein Derivat des intakten Tetrabiphenylhydrazins und muß im Sinne meiner

früheren Auffassung¹⁾ als Chinolimoniumsalz von folgender Struktur betrachtet werden:



Als eine neue Art „halochromer Additionsprodukte“ kann ich diese primären Salze der Tetraaryldiazine aus den früher angeführten Gründen nicht ansehen. Im vorliegenden Fall werde ich in meiner Annahme, daß es sich nicht um eine einfache Anlagerung, sondern wirklich um eine chinoide Umlagerung handelt, im besonderen bestärkt durch die Beobachtung, daß hier der Vorgang schon durch geringfügige Temperaturänderung in seinem Verlauf stark beeinflußt wird. Während die Salzbildung bei 0° sehr langsam vor sich geht, tritt sie bei 10 bis 15° fast momentan ein.

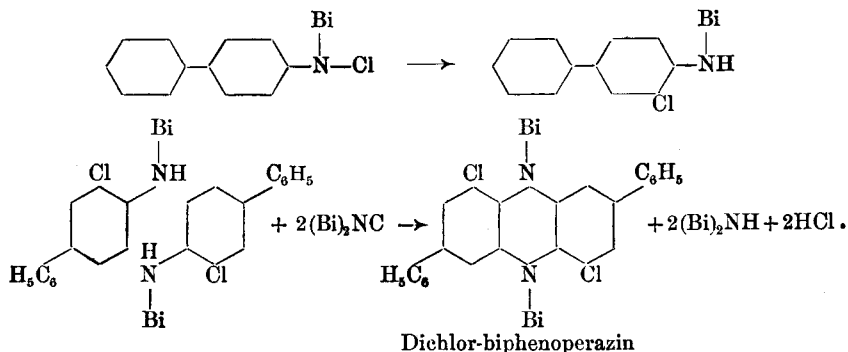
Nach einigen Stunden hat sich die vollständige Zersetzung des grünen Salzes vollzogen. Wir finden als ihre Produkte neben viel Dibiphenylamin das tiefviolette Chlorhydrat vom *Dichlorbiphenoperazin* und ein *Monochlor-dibiphenylamin*. Die Entstehung dieser Substanzen vollzieht sich auf dem Wege des primären Zerfalls des grünen Hydrazinsalzes in *Dibiphenylamin* und *Dibiphenylchloramin*, schematisch



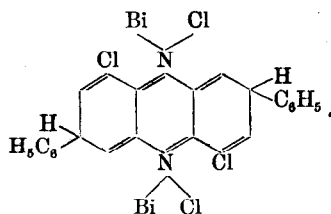
Neu ist hier die bei den früher untersuchten Spaltungen der Tetraaryldiazine nicht beobachtete Isomerisation des Chloramins zum kernchlorierten Amin. Sie bringt eine erwünschte Bestätigung für die früher vorgebrachte Auffassung des merkwürdigen Reaktionsmechanismus, der zu den kernchlorierten Phenazinkörpern führt. Bei der gleichartig verlaufenden Chlorwasserstoffspaltung des Tetratolyldiazins war angenommen worden, daß das durch Umlagerung zuerst entstehende Chlor-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4262 (1907); 43, 699 (1908).

ditolylamin durch überschüssiges N-Chloramin zum dichlorierten Phenazin oxydiert werde. Durch die Isolierung des chlorierten Dibiphenylamins ist der Beweis geliefert, daß solche Körper wirklich bei der Reaktion auftreten. Der Reaktionsverlauf wäre demnach im vorliegenden Fall der folgende:

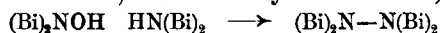


Das violette Chlorhydrat, das bei unserer Reaktion auftritt, hat die für die Perazoniums Salze sichergestellte Konstitution

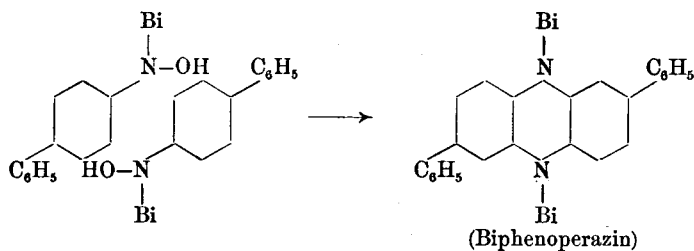


Durch Alkali geht es in das gelbe Perazin über, das mit ätherischer Salzsäure wieder das violette Salz zurückgibt.

Durch energische Reduktion kann das Chlor durch Wasserstoff ersetzt werden. Das chlorfreie *Biphenoperazin*, das wir so erhielten, war identisch mit einem Körper, den wir in den Mutterlaugen von der Oxydation des Dibiphenylamins nach längerem Stehen vorfanden. Für seine Entstehung war die Möglichkeit gegeben, daß neben der Reaktion, die zum Hydrazin führt,



die Phenazinkondensation des sicherlich zuerst entstehenden Dibiphenylhydroxylamins

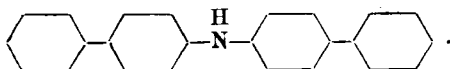


mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit nebenher läuft. Man könnte aber auch daran denken, daß der Phenazinkörper sekundär aus dem Tetrabiphenylhydrazin hervorgegangen sei, und zwar auf Grund der auch bei gewöhnlicher Temperatur wohl in ganz geringem Umfang stattfindenden Dissoziation zu Dibiphenylstickstoff. Aus seiner weiteren Umwandlung sind, wie in der ersten Abhandlung ausgeführt ist, *Biphenoperazin* und *Dibiphenylamin* zu erwarten. Diese Art der Entstehung des gelben Phenazinkörpers gewinnt dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit, daß auch aus einer Acetonlösung von *reinem* Tetrabiphenylhydrazin nach dreimonatlichem Stehen im Dunkeln Biphenoperazin erhalten werden konnte. Auch dieses Perazin gibt mit Salzsäure ein prächtig violettes Chlorhydrat.

Den oben angeführten Produkten der Chlorwasserstoffspaltung reiht sich als viertes noch ein stabiles Isomeres vom Tetra-biphenylhydrazin an, das wahrscheinlich aus einer Semidinumlagerung hervorgegangen ist. Näheres darüber findet man im experimentellen Teil.

Die Einwirkung von Brom auf Tetrabiphenylhydrazin führt über ein dunkelgrünes unbeständiges Additionsprodukt zur glatten Spaltung in *Dibiphenylamin* und *Dibromdibiphenylamin*.

Experimenteller Teil.

p-Dibiphenylamin,

21,6 g *p*-Jodbiphenyl, 16,3 g *p*-Acetylamidobiphenyl, 5,3 g Kaliumcarbonat, 0,5 g Kupferbronze, etwas Jod und Jodkalium werden in 160 ccm Nitrobenzol 24 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben, der bald krystallinisch erstarrende Rückstand getrocknet und durch Auskochen mit Benzol vom Anorganischen getrennt. Aus der eingeeengten Benzollösung krystallisiert die Acetylverbindung des Dibiphenylamins in genügend reinem Zustand aus. Die aus mehreren Ansätzen erhaltene fein gepulverte Substanz wurde zu je 25 g mit alkoholischer Kalilauge verseift und zwar durch Eintragen in die Lösung von 30 g Stangenkali in 150 ccm Äthylalkohol. Da die Acetylverbindung in Alkohol sehr schwer löslich ist, muß man durch häufiges Umschütteln für möglichst innige Berührung sorgen. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß ist die Verseifung beendet; das ebenfalls sehr schwer lösliche Amin findet sich in blättrigen Krystallen in der Lösung. Ausbeute 15—18 g. Zur Reinigung wird aus siedendem Benzol oder Xylol umkrystallisiert. Schöne perlmutterglänzende Blätter, denen aber stets eine geringe bräunlichgelbe Farbe anhaftet; bei den Spaltungen des Tetra-biphenylhydrazins haben wir dagegen das Dibiphenylamin vollkommen farblos erhalten. Schmelzp. 209°. Die Löslichkeit ist sehr gering in Alkohol, Eisessig und auch in Äther, größer in den aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aceton, namentlich in der Wärme, bedeutend in Chloroform.

0,1408 g gaben 0,4639 CO₂ und 0,0770 H₂O.

0,1274 g „ 5,0 ccm Stickgas bei 16° und 715 mm Druck.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₈ N	Gef.
C	89,72	89,86
H	5,92	6,12
N	4,36	4,35

p-Dibiphenylamin gibt nicht, wie Diphenylamin, mit ätherischer Salzsäure die sofortige Fällung des Chlorhydrats; erst nach einigem Stehen krystallisiert das Salz in langen Prismen aus. Die (farblose) Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Nitrit braunrot, beim Stehen grün.

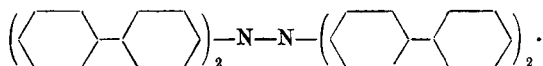
Das Nitrosamin ist bei der geringen Löslichkeit der Base in den dazu geeigneten Lösungsmitteln unbequem darzustellen. Man kühlt die heiß gesättigte Eisessiglösung rasch ab und setzt noch in der Wärme, ehe die Base auskrystallisiert, etwa die doppelte Menge einer konz. Natriumnitritlösung zu. Aus der roten Lösung, der man bis zur beginnenden Trübung Wasser zugibt, krystallisiert das Nitrosamin in beinahe theoretischer Menge aus. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 172°.

0,1437 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 21° und 717 mm Druck.

Ber. für $C_{24}H_{18}ON_2$		Gef.
N	8,00	7,91

Die Substanz mußte vor der Verbrennung längere Zeit bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Sie spaltet, wie die in der ersten Abhandlung erwähnten Nitrosamine, beim Erhitzen ebenfalls Stickoxyd ab, und zwar gaben 0,3386 g in Eisessig nach 25 Minuten 22 ccm = 94 Proz. der Theorie; im Rückstand krystallisierte viel Dibiphenylamin aus.

Tetra-biphenylhydrazin,



20 g Dibiphenylamin werden in der Wärme in so viel reinem Aceton gelöst, daß beim Abkühlen keine Krystallisation erfolgt (etwa 750 ccm). Man kühlt nun auf 10° ab und setzt hierauf die berechnete Menge (3,4 g) *feinst* gepulverten Permanganats portionenweise unter Schütteln zu; die Temperatur wird auf etwa 10° gehalten. Nachdem alles Permanganat verbraucht ist,

bringt man noch mit der Hälfte der angegebenen Menge einige Stunden auf die Schüttelmaschine. Die Chamäleonfarbe bleibt jetzt bestehen; man bringt sie durch einige Tropfen Formaldehyd zum Verschwinden, saugt vom Braunstein ab und destilliert auf dem Dampfbad das Aceton aus der gelbroten Lösung fast vollständig weg; das letzte Viertel muß im Vakuum entfernt werden. Der zurückbleibende Sirup wird in möglichst wenig Äther aufgenommen, von Ungelöstem filtriert man ab und erhält dann beim Verdunsten der Ätherlösung in offener Schale das Hydrazin meist krystallisiert, bisweilen aber auch noch als Harz. Zur Reinigung löst man in wenig Benzol und versetzt mit so viel absolutem Alkohol, daß eben keine Trübung auftritt. Beim Stehen krystallisiert dann das Hydrazin in zusammenhängenden, noch bräunlichen Krusten aus, die ihre Farbe erst durch häufige Wiederholung dieser Prozedur verlieren. Durch Zufügen von mehr Alkohol zur Mutterlauge, schließlich auch durch Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum läßt sich die Ausbeute steigern. Man erhält im ganzen 16 g krystallisierte Substanz = 80 Proz. der Theorie. Die Krystallisationsgeschwindigkeit des Hydrazins ist äußerst gering (auch nach dem Impfen), worauf bei der Darstellung zu achten ist. Der Schmelzpunkt des reinen Präparats liegt bei 165°.

0,2067 g gaben 0,6842 CO₂ und 0,1044 H₂O.

0,2483 g „ 10,0 ccm Stickgas bei 21° und 719 mm Druck.

	Ber. für C ₄₈ H ₃₆ N ₂	Gef.
C	90,00	90,27
H	5,63	5,65
N	4,38	4,41

Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Alkohol und Eisessig. Durch Eisessig wird das Tetrabiphenylhydrazin leicht verändert; man hat in der intensiv violetten Färbung, die beim Erwärmen damit auftritt, einen sehr empfindlichen Nachweis für das Hydrazin. Beim Erwärmen der Xylollösung tritt anfangs eine rein gelbe,

rasch nach braun hin umschlagende Färbung auf, die nach dem früher Dargelegten dem Dibiphenylstickstoff zukommen dürfte. Indessen ist die Neigung zur Dissoziation hier, wie schon erwähnt, geringer als beim Tetraphenylhydrazin, wie vergleichende Versuche in siedendem Toluol dartaten. Während dort schon nach 30 Minuten kein Tetraphenylhydrazin mehr nachzuweisen ist, ist es hier noch nach einstündigem Kochen vorhanden (erkannt an den Reaktionen mit Eisessig und mit Chlorwasserstoff). Immerhin tritt auch hier die Spaltung ziemlich rasch in Erscheinung; man kann sie an dem typischen Umwandlungsprodukt des Diarylstickstoffs, am Auftreten des *Diarylamins* erkennen, das, hier schwerer löslich als das Hydrazin, nach kurzem Kochen einer Xylollösung von letzterem, beim Erkalten sofort auskrystallisiert.

Das *Biphenoperazin*, das zu erwartende zweite Spaltungsstück, entsteht unter diesen Bedingungen der Spaltung nicht. Wir fanden diese Substanz in einer Mutterlauge von der Darstellung des Hydrazins vor, die während der Sommerferien gestanden hatte, als dunkelgelbe Krystallisation die Gefäßwand bedeckend. Aus heißem Xylol wurde sie in schönen Nadelchen von sehr geringer Löslichkeit erhalten. Der Schmelzpunkt liegt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 325—330°.

0,0649 g gaben 0,2160 CO₂ und 0,0334 H₂O.

	Ber. für C ₄₈ H ₃₄ N ₂	Gef.
C	90,77	90,28
H	5,76	5,33

Beim Stehen der Lösung mit ätherischer Salzsäure krystallisiert das violette Chlorhydrat in breiten Nadeln aus; dagegen wird beim Erhitzen mit Eisessig kein Perazoniumsalz gebildet. Über die Bildung des Perazins aus der chlorhaltigen Verbindung vgl. im folgenden Abschnitt.

Die Spaltung des Tetrabiphenylhydrazins durch Chlorwasserstoff.

Gibt man zu der mit etwas Gasolin oder Chloroform versetzten Lösung des Hydrazins in Benzol unter starker

Kühlung ätherische Salzsäure, so tritt so gut wie gar keine Färbung auf; der Umlagerungsprozeß, der die Salz- bildung ermöglicht, tritt demnach bei tiefer Temperatur nur langsam ein. Dagegen fällt bei etwa 10° das grüne Chlorhydrat sofort in Flocken aus. Um nachzuweisen, daß dieses primäre, sehr empfindliche Salz vom nicht gespaltenen Hydrazin abstammt und um gleichzeitig die Menge des aufgenommenen Chlorwasserstoffs zu bestimmen, wurden 3 g vom Hydrazin in 20 ccm Benzol gelöst und zu dieser Lösung 10 ccm einer etwa 8 prozentigen ätherischen Salzsäure ziemlich rasch zugetropft. Das grüne Chlorhydrat fällt erst flockig aus und setzt sich dann schmierig am Boden ab. Das Verhältnis Hydrazin — HCl wurde nun in der Weise bestimmt, daß die überstehende Lösung so rasch wie möglich abgegossen, der Bodenkörper zweimal mit Benzol-Äther gewaschen und dann mit einer Lösung von Natrium in Alkohol verrieben wurde; die letzten Operationen geschahen unter Kühlung. Schließlich wurde mit Äther und Wasser durchgeschüttelt und so die Abtrennung vom regenerierten Hydrazin bewirkt. Die wäßrige Lösung gab 0,1400 g AgCl, der Äther enthielt nach dem Abdampfen und Trocknen im Vakuum 0,3895 g organische Substanz, die beim Behandeln mit Benzol-Alkohol krystallisierte, alle Eigenschaften des Tetrabiphenylhydrazins besaß und nach wiederholter Krystallisation bei 159° schmolz.

Bei der Zersetzlichkeit des grünen Chlorhydrats und bei den Mängeln der Methode war ein scharfes Resultat nicht zu erwarten. Immerhin zeigt das Verhältnis zwischen gefundenem Chlorwasserstoff und Tetrabiphenylhydrazin, daß 2 Mol. HCl angelagert sind. Für 0,3895 g gef. 0,037 HCl, ber. 0,044 g.

Für die Ausführung der vollständigen Spaltung wurde das Hydrazin in Portionen von 5 g, gelöst in 25 g Benzol, unter gelinder Kühlung ziemlich rasch mit 30 ccm 15prozentiger ätherischer Salzsäure versetzt. Nach wenigen Stunden findet man die dunkelgrüne

Fällung des Chlorhydrats vollkommen umgewandelt in glänzende, violette Krystallaggregate. Man saugt ab und behandelt Rückstand und Filtrat getrennt. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus salzsaurem Dibiphenylamin und aus dem *violetten Chlorid* des *Dichlorbiphenoperazoniums* (vgl. oben); daneben findet sich das *Isomere vom Tetrabiphenylhydrazin* und *Chlordibiphenylamin*. Wir besprechen zuerst die Isolierung des Phenazinkörpers. Die violetten Krystalle geben beim Auskochen mit Alkohol das farbige Salz ab. Die rotviolette Lösung wird mit wenig Ammoniak oder alkoholischem Kali versetzt, bis die Farbe in orange umschlägt und das gelbe Dichlorphenazin sich ausscheidet. Man filtriert es ab (0,5 g), wäscht mit Alkohol und Wasser und krystallisiert aus siedendem Xylol um. Gelbe Nadelchen, die sich im Schmelzpunktsröhrchen bei 380° noch nicht sichtlich verändern. Die Lösung in Xylol zeigt schwache grünliche Fluorescenz.

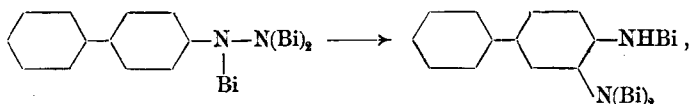
0,0641 g gaben 0,0261 AgCl.

	Ber. für $C_{48}H_{32}N_2Cl_2$	Gef.
Cl	10,04	10,03

Die Konstitution der chlorhaltigen Verbindung geht mit Sicherheit daraus hervor, daß sie bei der Reduktion mit Natrium in das oben beschriebene chlorfreie Biphenoperazin übergeht. 0,2 g der reinen Substanz wurden, in 5 ccm Xylol gelöst, unter Zusatz von Amylalkohol 8 Stunden lang mit einem Überschuß von Natrium am Rückflußkühler gekocht. Nach Zerstörung des überschüssigen Natriums wurden die Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen, hierauf krystallisiert man den mit Alkohol gewaschenen gelben Rückstand aus Xylol um. Die Substanz war jetzt chlorfrei und schmolz, wie die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat, bei 230°.

Versetzt man die Xylollösung des Dichlorphenazins mit ätherischer Salzsäure, so erhält man nach einigem Stehen (über Nacht) die prächtigen bronzeglänzenden Krystalle des violetten Chlorhydrats; Wasser muß hier-

bei ausgeschlossen werden. — Die beiden anderen Körper, die noch bei der Chlorwasserstoffsplaltung des Tetrabiphenylhydrazins entstehen, sind das schon mehrfach erwähnte Isomere, dem jedenfalls die Konstitution eines *o*-Biphenylamino-tribiphenylamins zukommt



und *o*-Chlordibiphenylamin. Ihre Reindarstellung bildete eine höchst umständliche und zeitraubende Aufgabe. Man gewinnt die erste der beiden Verbindungen am besten aus der ersten Mutterlauge von der Chlorwasserstoffsplaltung, die mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft einen krystallinischen Rückstand gibt. Zur Entfernung des chlorierten Amins wird dieser Rückstand von mehreren Spaltungen mit kaltem Aceton behandelt. Das Unlösliche besteht aus der in Frage kommenden Verbindung, vermischt mit viel Dibiphenylamin, das sich als schwer abtrennbarer Gemengteil in allen Phasen der Operation vorfindet. Zur Trennung kann man die größere Löslichkeit des Dibiphenylamins in warmem Benzol benützen. Das schwerer Lösliche liefert schließlich, aus heißem Xylol umkrystallisiert, farblose und chlorfreie filzige Nadeln der reinen Verbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 275°. Mit Eisenchlorid oder noch deutlicher mit Brom gibt sie eine intensiv grüne Färbung.

0,0966 g gaben 0,3195 CO₂ und 0,0491 H₂O.

0,0648 g „ 2,62 cem Stickgas bei 14,5° und 713 mm Druck.

Ber. für C₄₈H₃₆N₂

Gef.

C	90,00	90,20
H	5,63	5,69
N	4,38	4,49

Die Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln meist sehr schwer löslich.

Das *Chlordibiphenylamin* ist der am leichtesten lösliche unter den hier vorkommenden Körpern und findet

sich daher in den letzten Mutterlaugen vor; seine Abtrennung und Reindarstellung geschah nach dem Prinzip, daß alle Laugen eingedampft, die Rückstände in wenig Benzol aufgenommen und durch Zusatz von Alkohol sukzessive von den schwerer löslichen Beimengungen befreit wurden. Nachdem dies 3—4 mal wiederholt war, wurde aus heißem Alkohol fraktioniert umkrystallisiert, in dem das chlorhaltige Amin sich ziemlich gut löst.

Indem nur die reinsten Krystallisationen verwendet wurden, kam bei wiederholter Krystallisation ein Präparat heraus, das seinen Schmelzpunkt nicht weiter änderte, unter dem Mikroskop einheitlich war und den richtigen Chlorgehalt hatte. Schwere, farblose, undurchsichtige, krümelige Krystalle von unvollkommener Ausbildung. Die Substanz schmilzt bei 119° zu einer trüben Schmelze, die bei 130° klar wird.

0,0776 g gaben 0,0310 AgCl.

0,0440 g „ 1,58 cem Stickgas bei 18° und 715 mm Druck.

Ber. für $C_{24}H_{18}NCl$

Gef.

Cl 9,99

9,88

N 3,95

3,95

Das Chlordibiphenylamin findet sich unter den Spaltungsprodukten zum Teil auch bei den Krystallen ausgeschieden und kommt von da beim Auskochen mit Alkohol in die Lösung, aus der es nach Abscheidung des Dichlorphenazins auf dem beschriebenen langwierigen Weg von seinen Begleitern getrennt werden kann.

Tetrabiphenylhydrazin und Brom.

Auch mit Brom entsteht in der ersten Phase ein unbeständiges, dunkelgrünes Bromid. Es fällt aus, wenn man zur gut gekühlten Benzollösung des Hydrazins (1 g) langsam die nötige Menge Brom (0,4 g) in Chloroform tropfen läßt. Nach einigem Stehen schlägt die Farbe in violett um, schließlich verblaßt auch diese Farbe, und die nur mehr schwach gefärbte Lösung enthält neben wenig Dibiphenylamin das doppelt bromierte Dibiphenylamin.

Die Reaktion verläuft in der äußeren Erscheinung wie auch in der Natur der Endprodukte ganz ähnlich wie beim Tetratolylhydrazin.¹⁾ Zur Trennung der beiden Reaktionsprodukte wird die mit Wasser ausgeschüttelte Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Benzol von dem schwerer löslichen Dibiphenylamin befreit. Der Inhalt der Mutterlaugen liefert nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol das bromierte Amin in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpt. 151°.

0,1040 g gaben 0,0814 AgBr.

Ber. für $C_{24}H_{17}NBr_2$

Br

33,40

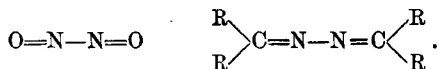
Gef.

33,31

Über die Festigkeit der Stickstoffbindung in den Ketazinen;

von H. Wieland und A. Roseeu.

Dem Stickoxyd, in seiner bimolekularen Form gedacht, stehen die Ketazine strukturell besonders nahe, weil in ihnen die beiden Stickstoffatome ebenfalls mit zweiwertigen Resten verbunden sind.

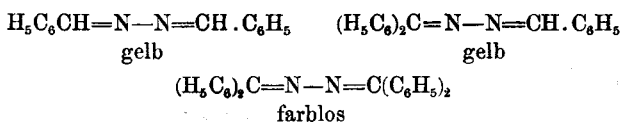


Man hätte deshalb denken können, daß hier die Dissoziation am Stickstoff besonders leicht erfolge. In Wirklichkeit sind aber nach den Untersuchungen von Curtius und seinen Schülern die Ketazine sehr beständige Verbindungen, die nach der Beschreibung in keiner Weise den ditertiären Hydrazinen ähnlich sind. Wir haben von den oben angedeuteten Gesichtspunkten aus

¹⁾ Siehe Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4266 (1907).

einige charakteristische Vertreter der Gruppe geprüft, und zwar das schon von Curtius dargestellte *Benzophenonketazin*, außerdem die noch nicht bekannten *Ketazine* des *Fluorenon*s und des *Michlerschen Ketons*. Trotz des verschiedenen Charakters der Substituenten am Kohlenstoff macht sich keine Änderung in der Bindungsfestigkeit der Stickstoffatome aneinander geltend. Die angeführten Ketazine lösen sich fast unverändert in konz. Schwefelsäure, sind trotz ihres großen Molekulargewichts teilweise unzersetzt destillierbar und werden unter der Einwirkung heißer Mineralsäuren nur in Hydrazin und Keton gespalten.

Das *Benzophenonketazin* wurde nach den Angaben von Curtius¹⁾ dargestellt. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Präparat in glasklaren, farblosen Prismen; das Pulver unterscheidet sich in nichts von einer völlig farblosen Substanz. Dies ist sehr auffallend, wenn man bedenkt, daß das um zwei Phenylgruppen ärmere *Benzalazin* deutlich gelb gefärbt ist.



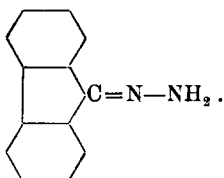
Die Lösungen des Benzophenonazins sind dagegen auch gelb, und zwar steigt die Intensität der Färbung bei gleicher Konzentration in folgender Reihenfolge der Lösungsmittel: Äthylalkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform; die Intensität in Benzol ist etwa doppelt so groß als in Alkohol. Es liegen also im Prinzip ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Pikrinsäure. Aus der gelben Lösung in konz. Schwefelsäure wird das Azin durch Wasser wieder nahezu unverändert ausgefällt. Es zeigt ausgesprochen die Eigenschaft der Halochromie, indem es, ähnlich wie Dibenzalaceton, Salzsäuregas zu einem

¹⁾ Curtius und Rauterberg, Journ. f. prakt. Chem. 63, 94 (1901).

lebhaft citronengelben Chlorhydrat addiert; mit Brom entsteht ein feurig orangefarbenes Additionsprodukt.

An der Atmosphäre werden die Addenden wieder glatt abgespalten.

Fluorenonhydrazon,



Ebenso wie die Methylengruppe im Fluoren weit reaktionsfähiger ist als im Diphenylmethan, läßt sich auch die Carbonylgruppe in seinem Keton weit leichter kondensieren als im Benzophenon. Während für die Bildung des Benzophenonhydrazons die Komponenten 6 Stunden auf 150° erhitzt werden müssen, wird das Fluorenonhydrazon schon beim ganz kurzen Erwärmen von Fluorenon und Hydrazin auf dem Wasserbad gebildet. 4 g Fluorenon, 1,6 g Hydrazinhydrat und 1 ccm Alkohol geben gut 4 g Hydrazon. Hellgelbe Blättchen, aus Alkohol. Schmelzp. 149°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, wenig in kaltem Alkohol. Das Chlorhydrat ist tiefer gefärbt als die Base.

0,0910 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei 16° und 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$	Gef.
N	14,43	14,49

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Jod in Alkohol entsteht unter Stickstoffentwicklung quantitativ das *Fluorenonketazin*. Auch Chinon wirkt in gleicher Weise als Oxydationsmittel. Aus Xylol umkrystallisiert, wird die Verbindung in prächtigen dunkelroten Nadeln erhalten, die lebhaften blauen Oberflächenglanz zeigen; die Farbe des Pulvers ist ziegelrot. Schmelzp. 259°. Löslichkeit in den gebräuchlichen Solvenzien gering.

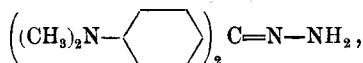
0,1012 g gaben 0,3258 CO_2 und 0,0422 H_2O .

0,0696 g „ 4,85 ccm Stickgas bei 18° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{16}N_2$	Gef.
C	87,64	87,80
H	4,49	4,66
N	7,86	7,69

Das Azin löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe (Halochromie wie beim Fluorenon). Wasser fällt fast unverändert wieder aus. Chlorwasserstoff wird nicht aufgenommen. Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig führt zu 9-*Amidofluoren* (Schmelzpunkt der Base 54° , des Chlorhydrats $216-217^{\circ}$). Fluorenonketazin kann in kleinen Mengen im Reagensglas unverändert destilliert werden.

Das *Hydrazon von Michlers Keton*



entsteht in der theoretischen Menge beim sechsstündigen Erhitzen der Komponenten (5 g Keton, 1 g Hydrazinhydrat, 1 ccm Alkohol) auf 180° . Aus Alkohol umkrySTALLISiert, schöne hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 150° . An der Luft wird die Base, wie das Auramin, dunkler (Bildung des Carbonats). Das Verhalten gegen Säuren und die Farbe der Salze ist ähnlich wie beim Auramin. Die Lösung in Eisessig ist orangerot.

0,1842 g gaben 32,8 ccm Stickgas bei 17° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{22}N_4$	Gef.
N	19,86	19,80

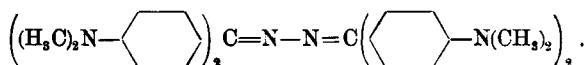
Die *Benzylidenverbindung* entsteht auf Zugabe der berechneten Menge Benzaldehyd zur heißen alkoholischen Lösung des Hydrazons. Sie fällt beim Erkalten ölig aus, wird aber beim Reiben fest. Aus Alkohol hellorange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 141° .

0,0986 g gaben 13,7 ccm Stickgas bei 20° und 715 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{26}N_4$	Gef.
N	15,14	15,19

Die Base löst sich nicht mehr in verdünnter Essigsäure, dagegen mit orangeroter Farbe in verdünnten Mineralsäuren; beim Kochen wird der Benzaldehyd zuerst abgespalten.

Ketazin von Michlers Keton,



Die Oxydation des Hydrazons mit Jod führt hier nicht zum Ziel, und auch Quecksilberoxyd wirkt bei mittlerer Temperatur äußerst langsam. Man kann die Oxydation durch Zusatz von wenig Jod beschleunigen. 2,8 g Hydrazon werden so in Xylollösung durch allmähliche Zugabe von 5 g Quecksilberoxyd erst in der Kälte, dann bei steigender Temperatur oxydiert; zuletzt wird aufgekocht und heiß vom Quecksilberoxydul abfiltriert. Das langsam auskristallisierende Azin wird aus siedendem Xylol zweimal umkristallisiert und so in prachtvollen braunroten, großen Prismen erhalten. Schmelzp. 253°. Die Farbe des Pulvers ist orange-gelb.

0,0664 g gaben 0,1868 CO₂ und 0,0440 H₂O.

0,0760 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 20° und 722 mm Druck.

	Ber. für C ₃₄ H ₄₀ N ₈	Gef.
C	76,69	76,72
H	7,52	7,41
N	15,78	15,68

In verdünnten Säuren löst sich das Azin mit lichtroter Farbe; trotz der Farbvertiefung gegenüber dem Hydrazon und dem Auramin tingieren die Lösungen weit schwächer als die jener Basen. Die Lösung in Eisessig ist feurigrot. Konz. Schwefelsäure löst nahezu farblos; gibt man zur Lösung ein Stückchen Eis, so tritt die lichtrote Farbe des normalen Salzes auf. Weiterer Zusatz von Wasser bewirkt infolge der eintretenden Erwärmung Spaltung in Hydrazin und Michlers Keton.

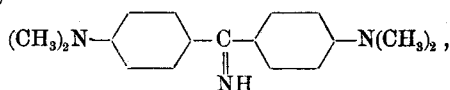
Die Konstitution des Auramins;

von *Leopold Semper*.

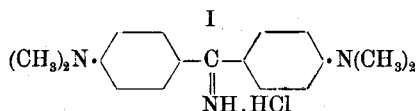
(Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingelaufen am 25. Februar 1911.)

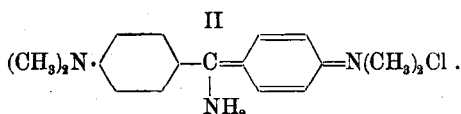
Für den von Caro und Kern 1883 entdeckten gelben Farbstoff *Auramin*¹⁾, das Chlorhydrat einer farblosen Base



sind zwei verschiedene Formeln aufgestellt worden, die beide seinen Farbcharakter gut zu erklären scheinen und zwischen denen auch heute noch keine endgültige Entscheidung getroffen ist:



und



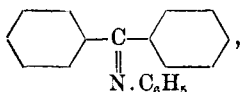
Nach der älteren, von Fehrmann²⁾ und Graebe³⁾ gleichzeitig aufgestellten Formel I würde der Farbstoff aus der zugehörigen Base ohne Umlagerung entstehen. Die Formel stützt sich vor allem auf die von Graebe aufgefundene große Ähnlichkeit des Auramins mit den hellgelb gefärbten Salzen anderer Benzophenonimine⁴⁾, bei denen irgendwelche Umlagerungen ausgeschlossen sind, wie beim Benzophenonphenylimin

¹⁾ D. R. P. 27 889.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2847 (1887).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3260 (1887).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1681 (1899); **35**, 2615 (1902).



und führt die Färbung, wie bei diesen, auf die Anwesenheit einer chromophoren *Imingruppe* zurück.

Die Annahme dieser Formel stößt aber doch auf große Schwierigkeiten. Bekanntlich ist die Imingruppe ein ziemlich schwacher Chromophor, der nicht einmal dem Chinondiimin und seinen Salzen Farbe verleihen kann¹⁾, eine Tatsache, die ihren Entdecker, Willstätter, denn auch veranlaßte, Zweifel an der Richtigkeit der Graebeschen Formel zu äußern.²⁾

Hierzu kommt aber vor allem, daß dem intensiv gelben Farbstoff eine *völlig ungefärbte* Base³⁾ entspricht. Dieser Tatsache scheint sich viel besser die von Stock 1893 aufgestellte chinoide Formel⁴⁾ (II) anzupassen, die das Auramin in Parallele mit den Triphenylmethanfarbstoffen stellen würde. Wie bei diesen geht nach den Untersuchungen von Hantzsch und Osswald⁵⁾ die elektrische Leitfähigkeit auch beim Auramin auf Zusatz von Alkali nur langsam zurück, was, wie dort, auf eine

¹⁾ Willstätter und Pfannenstiel, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4607 (1904); K. A. Hofmann, Metzler und Lecher, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 181 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4606 (1904).

³⁾ Sorgfältig gereinigte Auraminbase ist, wie im Gegensatz zu den Angaben von Fehrmann und Graebe gezeigt wurde, *völlig farblos*, während die entsprechende Carbonylverbindung, das Michlersche Keton, auch in ganz reinem Zustande stets einen deutlichen Stich ins Gelbe zeigt (Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3262 [1887]). Also auch hier ist die Carbonylgruppe der Imingruppe als Chromophor überlegen, entsprechend der Regel von Willstätter und Pfannenstiel (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4606 [1904]). Vgl. Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2495 (1910). Die der Base gewöhnlich anhaftende gelbe Färbung rührt von oberflächlich gebildetem *Carbonat* her.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. **47**, 401 (1893); Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 318 (1900). Dort auch weitere Gründe für die chinoide Formel; dagegen: Graebe, Ber. d. d. Ges. **32**, 1681 (1899); **35**, 2615 (1902).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 283 (1900).

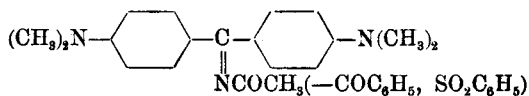
bilde, welches sich langsam zum nichtleitenden Imin anhydriert¹⁾; doch kann dagegen wieder eingewendet werden, daß eine solche *allmähliche* Anhydrierung eines Ammoniumhydroxyds in wäßriger Lösung überhaupt ohne Analogie dastehen würde.

Es lassen sich also gewichtige Gründe für und gegen jede der beiden Konstitutionsformeln anführen.²⁾ Vorliegende Arbeit versucht, zwischen ihnen definitiv zu entscheiden.

Chinoide Auraminderivate.

Von den chinoiden Farbstoffen unterscheidet sich das Auramin, wie erwähnt, durch seinen nur gelben Farbton. Diesem Unterschied entspricht im sichtbaren Spektrum ein Gegensatz zwischen seiner *kontinuierlichen* Absorption im blauen und violetten Teil zu der *selektiven* jener Verbindungen. Von seinen nächsten Verwandten, den äußerst hygroskopischen und zersetzlichen Diphenylmethanfarbstoffen³⁾, zeichnet es sich ferner durch seine verhältnismäßige Beständigkeit deutlich ab.

Es wurde nun versucht, die Konstitutionsfrage dadurch zu lösen, daß einige einfache, zweifellos chinoide Derivate des Auramins dargestellt und mit der Muttersubstanz verglichen wurden. In Verfolgung einer vor 17 Jahren gemachten Beobachtung von Finkh und Schwimmer, daß Benzoylauramin sich mit tiefer Farbe in Säuren löst⁴⁾, gelang ganz allgemein der Nachweis, daß *acylierte Auraminbasen*,



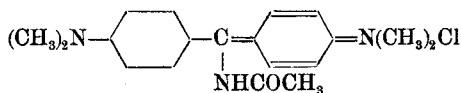
¹⁾ Ber d. d. chem. Ges. **35**, 2621 (1902).

²⁾ Vgl. Straus u. Bormann, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 731 (1910).

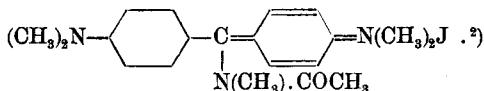
³⁾ Albrecht, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3294 (1894); Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3971 (1909); Straus und Bormann, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 728 (1910).

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. **50**, 433 (1894).

an und für sich hellgelb gefärbte Verbindungen¹⁾, durch Säuren, Metallhalogenide oder Halogenalkyle in tief blauviolette oder blaugüne Farbsalze übergeführt werden. Von diesen wurden die Derivate des Acetylauramins näher untersucht. Die Salze entsprechen in ihrer tiefen Färbung, ihrer typisch selektiven Absorption, ihrer großen Unbeständigkeit, die bei dem Benzolsulfoderivat überhaupt die Isolierung des festen Salzes vereitelte, endlich durch ihre Fähigkeit, durch überschüssige Säure in helle, orangegelb gefärbte zweisäurige Salze überzugehen, völlig den übrigen chinoiden Diphenylmethanfarbstoffen, als deren Analoga sie also aufzufassen sind, z. B.



und



Der Übergang in die chinoiden Form durch Säuren erfolgt bei Gegenwart und bei Ausschluß von Wasser, und zwar besonders beim Acetylauramin mit einer solchen Geschwindigkeit und Schärfe, daß man dieses geradezu als *Indicator* verwenden kann.³⁾

¹⁾ Es gelang nicht, die freien Verbindungen farblos zu erhalten wie ihre Muttersubstanz, die Auraminbase selbst. Es scheint also, daß in diesem Falle die Acylierung eine geringe Farbvertiefung hervorruft, während sie gewöhnlich farbaufhellend wirkt.

²⁾ Die Bildung dieser Farbsalze ist wohl so zu erklären, daß das primär gebildete normale Salz $\text{C}=\text{N} \cdot \text{COCH}_3$ sich in ein Carbinolchlorid umwandelt: $\text{ClC}-\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, welches dann die chinoiden Umlagerung erfährt.

³⁾ Das Acetylauramin kommt an Empfindlichkeit dem Phenolphthalein nahe und eignet sich wegen seines sehr bequemen Farbumschlages (Gelb: Blau) vor allem zum *Titrieren schwach gefärbter Flüssigkeiten*. S. experimentellen Teil S. 257.

Die tiefgefärbten Salze der Acylauramine sind in jeder Hinsicht verschieden von denen der Auraminbase selbst und ihren bisher bekannten (Methyl-Phenyl-usw.) Derivaten.¹⁾ Zwar erfolgt auch bei den letzteren durch die Substitution des Imidwasserstoffatoms eine Vertiefung des Farbtons (zum Orange bzw. Rot), doch hält sich diese nur in mäßigen Grenzen und ändert gar nichts an dem Charakter der Lichtabsorption, die sie nur etwas weiter nach Rot verschiebt.

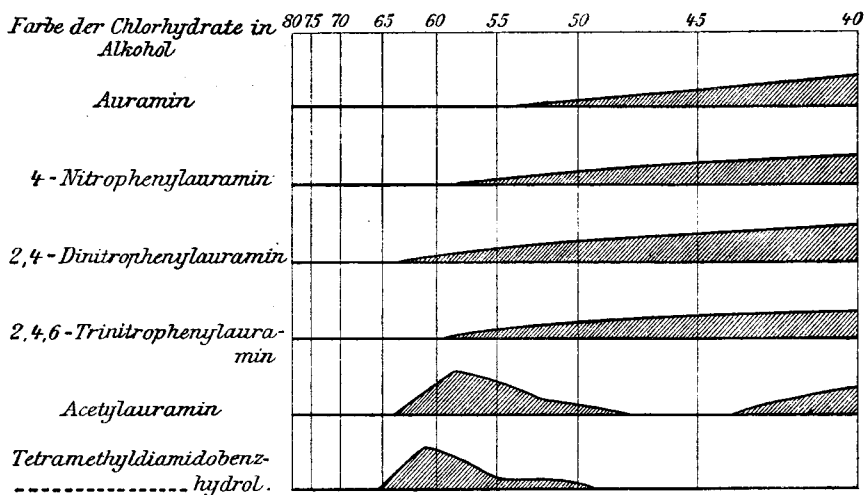
In diese letztere Reihe *echter* Auraminabkömmlinge gehören auch die *Mono-, Di- und Trinitroderivate* des eben erwähnten *Phenylauramins*. Sie wurden dargestellt, um zu entscheiden, ob sich aus dem Auramin durch stärkere Belastung mit noch anderen negativen Resten als den Acylgruppen ebenfalls zweifellos chinoide Derivate erhalten ließen; doch zeigten auch sie völlig den Typus der Auraminsalze sowohl in ihrer Beständigkeit, wie auch in ihrer kontinuierlichen, allerdings sehr weit nach dem Rot verschobenen Absorption.²⁾ Die fundamentale Verschiedenheit beider Typen geht aus umstehender Tabelle S. 240 klar hervor.

Durch die Darstellung und Untersuchung dieser neuen Gruppe zweifellos chinoider Salze der Auraminreihe ist nun die chinoide Struktur für das Auramin selbst so gut wie ausgeschlossen.

Es sind allerdings Fälle bekannt, in denen bloße Acetylierung bei Farbstoffen Farbvertiefung (von Violett zu Grün) bewirkt: bei den Tetra- und Pentamethylrosanilinen. Bei ihnen handelt es sich aber nur um eine, nicht einmal sehr erhebliche, Verschiebung der *schon vorher vorhandenen* selektiven Absorption, während hier durch die Acetylierung mit dem Umschlag von Gelb zu

¹⁾ Fehrmann, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2850 (1887); Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2618 (1902); Finkh und Schwimmer, Journ. prakt. Chem. **50**, 403 (1894).

²⁾ Auffällig ist hier, wie viel tiefer die Dinitroverbindung gefärbt ist, als der entsprechende Trinitrokörper.



Blau eine sprunghafte Veränderung sämtlicher Eigenschaften erfolgt ist.

Damit bleibt für die gelben Auraminsalze nur die von Graebe für richtig gehaltene Iminformel übrig. Es fragt sich nun, wie weit diese mit den für die chinoide Auffassung ausschlaggebenden Argumenten, den Messungen von Hantzsch und Osswald und dem überraschenden Gegensatz zwischen dem Farbstoff und seiner farblosen Base in Einklang zu bringen ist.

Verhalten des Auraminchlorhydrats gegen Alkali.

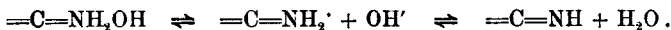
Eine Nachprüfung der Messungen von Hantzsch und Osswald bei 25° in der mit der äquivalenten Menge Alkali versetzten Farbstofflösung ergab zunächst, im wesentlichen wie bei diesen, einen langsamen Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit, die erst nach 140 Minuten einen konstanten Endwert erreichte. Ganz anders wurde aber das Resultat, als unter sonst ganz gleichen Bedingungen durch beständiges Rühren im Widerstandsgefäß die Krystallisation der bei der Reaktion ausfallenden Auraminbase beschleunigt wurde. Hierbei erfolgte die Einstellung des gleichen Endwertes bereits

nach 14 Minuten, also in einem *Zehntel* der für den obigen Versuch benötigten Zeit.

Aus diesen beiden Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß die Auraminbase primär in *übersättigter Lösung* vorhanden ist und daß die Leitfähigkeit des Systems in dem Maße sinkt, als diese Übersättigung aufgehoben wird. Es wird hier also die *Geschwindigkeit der Krystallisation* und nicht die einer Umlagerung gemessen. *Damit verlieren die Leitfähigkeitsmessungen beim Auramin völlig an Beweiskraft für die chinoide Konstitutionsformel.*

Daß eine Umlagerung des Systems äußerst unwahrscheinlich ist, folgt bereits aus den Messungen von Hantzsch bei 0°. Fände hier nämlich eine solche statt, so müßte ihre Geschwindigkeit durch Temperaturerniedrigung verlangsamt, die erste Messung also einen entsprechend höheren Anfangswert als bei 25° geben, während er in Wirklichkeit bedeutend tiefer liegt (25,6 Einheiten bei 0°, 47,7 bei 25°).

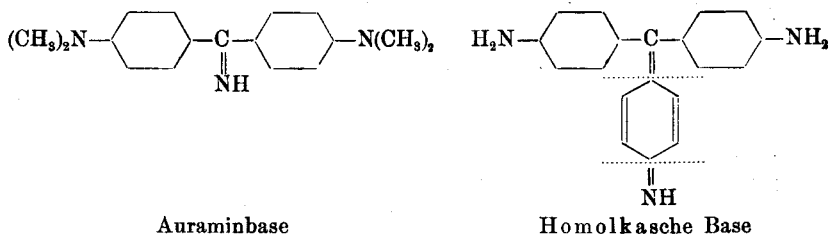
Im Gegensatz zur chinoiden Auffassung vermag hier die Graebesche Iminformel in der Tat eine befriedigende Erklärung für das Verhalten der Auraminsalze gegen Alkali zu geben, wenn man in der Lösung, wie in einer wäßrigen Ammoniaklösung, ein *Gleichgewicht* zwischen Imoniumbase, bzw. deren Ionen, und Iminbase annimmt. Dieses muß sich dann in dem Maße, als die letztere wegen ihrer Schwerlöslichkeit ausfällt, nach rechts verschieben:



Gegen eine solche Annahme scheinen allerdings sehr die Versuche von Hantzsch und Osswald bei zwei anderen, nicht völlig substituierten und nicht umwandelbaren Basen zu sprechen, dem p-Leukanilin und dem Piperidin¹⁾, die zur Bildung eines Ammoniumhydroxyds nicht befähigt waren und die Leitfähigkeit auf Zusatz von Alkali zu ihren Salzlösungen daher sofort völlig einbüßten. Andererseits haben aber die gleichen

¹⁾ a. a. O. S. 304.

Forscher in einem ganz ähnlichen Falle der Annahme doch nicht ausweichen können, daß ein derartiges Imoniumhydroxyd (oder dessen Ionen) wenigstens vorübergehend in Lösung existieren könne, nämlich beim *p-Fuchsin*.¹⁾ Die diesem Farbstoff entsprechende Iminbase, die Homolkasche Base, zeigt tatsächlich mit der Auraminbase im Aufbau eine gewisse Ähnlichkeit; denn man kann die letztere einfach durch Weglassung des chinoiden Kerns von ihr ableiten:



Die Existenzfähigkeit eines Imoniumhydroxyds scheint also auch beim Auramin denkbar.

Dann ist aber hier zu erwarten, daß auch beim *Endpunkt* der Krystallisation eine gewisse Menge Imoniumbase in Lösung vorhanden ist. Im Gegensatz zum Fuchsin, bei dem die Leitfähigkeit des Systems Farbsalz + Alkali schließlich infolge gänzlicher Umwandlung in das Carbinol auf Null sinkt, muß hier also ein höherer Endwert gefunden werden. Das ist schon bei den Versuchen von Hantzsch und Osswald der Fall (8,3 Einheiten bei 25°, etwa 12,5 bei 0°).²⁾ Diese Zahlen geben jedoch noch keine ganz zweifellose Entscheidung, da man sie auch auf Kohlensäureabsorption der Auraminbase zurückführen könnte.

Ein einwandfreier Beweis liegt dagegen in der gelben, durch Aurammoniumionen $=\text{C}=\text{NH}_2^+$ bedingten *Farbe* der Lösung, die auch nach dem Ende der Krystallisation fast unverändert bestehen bleibt, zu ihrem all-

¹⁾ Ebenda S. 303.

²⁾ Extrapoliert aus der S. 286 abgedruckten Tabelle.

mählichen Verschwinden einen ganz erheblichen Alkaliüberschuß verbraucht (Zurückdrängung der Ionisation des Imoniumhydroxyds durch OH'-Ionen) und durch Verdünnen mit viel Wasser wieder erzeugt werden kann. Ganz besonders deutlich lassen sich diese Verhältnisse an einer alkoholischen, mit Alkali entfärbten Auraminsalzlösung beobachten, die beim Verdünnen mit Wasser sofort die gelbe Färbung regeneriert, um sie bei weiterem Alkalizusatz wieder einzubüßen.

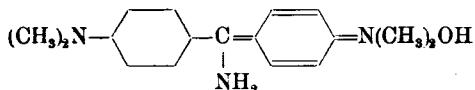
Nun haben zwar Hantzsch und Osswald eigens festgestellt, daß die Auraminbase in Wasser nur äußerst schwer löslich ist. Bei der Untersuchung des Systems Auraminsalz + Alkali war jedoch die ausgeschiedene Base nicht in Berührung mit reinem Wasser, sondern einer verdünnten Chlornatriumlösung; in dieser ist sie in der Tat bedeutend besser löslich. Dies läßt sich durch Schütteln ihrer (farblosen) benzolischen Lösung mit reinem Wasser und mit Chlornatriumlösung deutlich zeigen: im ersteren Falle erfolgt nur schwache, im letzteren dagegen lebhaft gelbfärbung der wäßrigen Schicht, ein Beweis, daß etwas Aurammoniumionen in Lösung vorhanden sind. Damit stimmt auch das Ergebnis eines quantitativen Versuches gut überein, bei dem in der Konzentration der Leitfähigkeitsmessungen ($1/1024$ normal) eine gewogene Auraminsalzmenge durch die äquivalente Menge Alkali ausgefällt wurde; hierbei verblieb etwa $1/4$ der Substanz in Lösung.

Die größere Löslichkeit in verdünnten Lösungen von Alkalichloriden hat die Auraminbase ebenfalls gemein mit der Homolkaschen Base.¹⁾ Auch in der anorganischen Chemie gibt es hierfür Analoga, denn das gleiche Verhalten ist auch am Calcium- und Bariumhydroxyd²⁾ beobachtet worden.

¹⁾ Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2852 (1904).

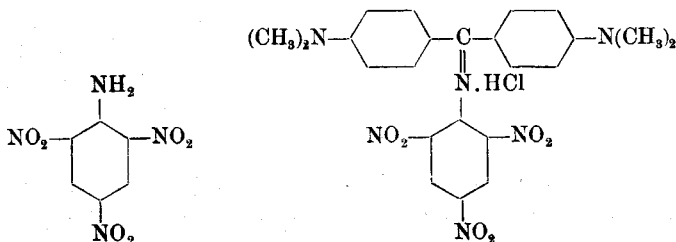
²⁾ Cabot, Journ. Soc. chem. Ind. **16**, 417; Gmelin-Kraut, 7. Aufl. (1909), II, 2, 19 und 208. Vgl. Maigret, Bull. Soc. chim. [3] **33**, 631 (1905).

Die angeführten Versuche bilden ein weiteres, wichtiges Argument gegen die chinoide Auffassung des Auramins, nach der die freie Farbbase, das quaternäre chinoide Imoniumhydroxyd



wie seine Homologen in der Triphenylmethanreihe nach einer bestimmten Zeit völlig umgelagert sein müßte.

Der Grund für das auffällige Verhalten der Auraminbase dürfte (wie bei der Homolkaschen Base) in der starken Basizität ihrer Imingruppe liegen, die unter dem Einfluß der endständigen Dimethylamidogruppen zu einer abnormen Höhe gesteigert wird. Diese gewissermaßen *induzierte Basizität* zeigt sich deutlich auch im übrigen Verhalten der Auraminbase, wie in ihrer Empfindlichkeit gegen Kohlensäure, in der alkalischen Reaktion der wäßrigen Carbonatlösung, endlich in der bemerkenswerten Tatsache, daß der Iminstickstoff beim Di- und Trinitrophenylauramin (s. oben), bei Derivaten also zweier Verbindungen ohne jede Basizität, des Dinitroanilins und des Pikramids, noch deutlich basische Eigenschaften zeigt:



Pikramid, nicht basisch

Chlorhydrat des Trinitrophenylauramins

Halochromie bei Iminen und Azomethinen.

Schon vor längerer Zeit hat Kauffmann¹⁾ darauf hingewiesen, daß „Stickstoff im Chromophor“, also in

¹⁾ Kauffmann und Beisswenger, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 567 (1903). Kauffmann, Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution, Ahrens'sche Sammlung (1904) S. 33.

Form der Gruppen $\text{—N=N—}^1)$ und =C=N— doppelt gebundener Stickstoff, bei der Salzbildung sprunghafte Farbvertiefung geben kann, und hat unter die diese besondere Art von *Halochromie* zeigenden Verbindungen auch die Auraminbase eingereiht.

Mit dieser Auffassung scheint nun die Tatsache im Widerspruch zu stehen, daß eine erhebliche Zahl von einfachen Iminen und Azomethinen (z. B. Chinondiimin, Benzophenonimin, Benzalanilin, Chinolin, Chinoxalin) *farbloze* Salze bilden. Dies dürfte aber mit der relativ schwachen chromophoren Kraft der Gruppe =C=N— genügend erklärt werden können. Der große Unterschied, der hierin zwischen der Imidogruppe und der sonst analogen Carbonylgruppe besteht (Willstätter), ist eben nicht nur bei den freien Verbindungen vorhanden, sondern in noch viel höherem Maße bei den Salzen, die z. B. beim Chinon und beim Benzophenon²⁾ bereits deutliche Farbvertiefung zeigen.

Erst bei stärkerer Belastung des Moleküls mit ungesättigten Gruppen tritt der halochrome Charakter der Imingruppe deutlich und ausnahmslos zutage. Dies kann erreicht werden entweder durch Häufung oder dichtere Lagerung von *Doppelbindungen oder Phenylgruppen*³⁾ oder durch Eintritt von *Auxochromen*.⁴⁾ Je stärker ungesättigt das Gesamtmolekül ist, um so kräftiger ist bei der Salz-

¹⁾ Auf die hier nicht näher eingegangen wird.

²⁾ K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2572 (1908); ebenda **43**, 162 (1910).

³⁾ Z. B. Phenylchinondiimine (Willstätter und Kubli, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4142 [1909]); Benzophenonphenylimin (Graebe, ebenda **35**, 2616 [1902]); Fluorenonimin (Kliegl, ebenda **43**, 2494 [1910]); Benzal- β -naphthylamin (Dimroth und Zoeppritz, ebenda **35**, 984 [1902]); Acridin (Graebe und Caro, diese Annalen **158**, 269 [1871]); Phenazin (Claus, Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 600 [1875]) usw.

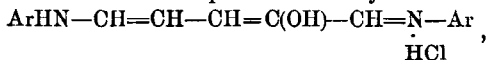
⁴⁾ Z. B. Oxybenzophenonimine (Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1682 [1900]); Amidochinonimine (Kehrmann, ebenda **41**, 2342 [1908]); 3-Aminochinolin (Mills und Watson, Journ. chem. Soc. **97**, 741 [1910]). Ebenso wirkt Halogen (o-Chlorbenzal-p-chloranilin, Hantzsch und Schwab, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 823 [1901]).

bildung die Farbvertiefung. Diese kann dann beim Zusammenwirken beider Einflüsse zur *Farbstoffbildung* werden.¹⁾

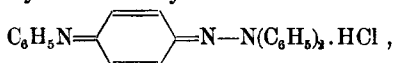
Unter derartige ungesättigte Imine hat man nun, vermöge ihrer stark auxochromen Amido- und Dimethylamidogruppen auch die Homolkasche und die Auraminbase zu stellen, auf deren große Ähnlichkeit vorhin wiederholt hingewiesen wurde; *in beiden Fällen kann die Bildung des Farbstoffes aus der wenig gefärbten oder farblosen Base als Halochromie betrachtet werden.*²⁾ Die Ansicht von Graebe und von Kauffmann wird also durch diese Entwicklung völlig bestätigt.

Bei der vorhin hervorgehobenen Analogie zwischen Carbonyl- und Iminogruppe ist nun auch bei dem der Auraminbase entsprechenden Keton, dem Michlerschen Keton, Halochromie zu erwarten. Derartige, normalerweise tiefer als Auramin gefärbte (orangerote) Oxoniumsalze sind zweifellos in der alkoholischen Lösung des Ketons nach Zusatz von ätherischer Halogenwasserstoffsäure enthalten. Ihre Isolierung ist schon von verschiedenen Seiten versucht worden³⁾ und ist auch mir

¹⁾ Z. B. die Kondensationsprodukte aus Arylaminen und Furfurol



(Zincke und Mühlhausen, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3824 [1905]; Dieckmann und Beck, ebenda 38, 4122 [1905]); ferner das Chinonanildiphenylhydrazonchlorhydrat

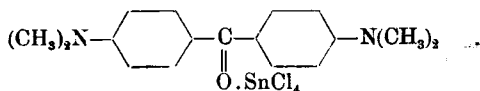


(Wieland und Wecker, ebenda 43, 3266 [1910]). In diesen Fällen leitet sich der Farbstoff von der zugehörigen Base *ohne Umlagerung* ab.

²⁾ Auch bei den übrigen basischen Anilinfarben kann die Färbung, wenigstens teilweise, auf die Halochromie der in ihnen enthaltenen Chinoniminreste zurückgeführt werden.

³⁾ Diehl, Inaug.-Diss. München 1906, S. 13. Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3984 (1909); Straus und Bormann, ebenda 43, 731 (1910). Die Färbung wurde bisher auf chinoide Konstitution zurückgeführt.

bei den Halogenwasserstoffsalzen nicht geglückt; an ihrer Stelle konnte aber als Typ dieser halochromen Salze die blutrote Zinnchloriddoppelverbindung



dargestellt werden.

Eine weitere Bestätigung der Graebeschen Formel bildet die Tatsache, daß das Auramin bei Berührung mit überschüssiger Säure in trockenem Zustande oder in indifferentem Lösungsmittel seine Farbe bis zum Orangebraun noch weiter vertieft. Auf Grund der chinoiden Formel, die, wie in der Fuchsinreihe oder bei den Acylauraminen heller gefärbte, mehrsaurige Salze erwarten ließe, kann diese Erscheinung nicht gedeutet werden. Diese *weitergehende Farbvertiefung*¹⁾ erinnert vielmehr an die bekannten Verhältnisse beim Dibenzalaceton, dessen einsaurige Salze gelb, dessen zweisaurige rot gefärbt sind und bei denen zweifellos nur Halochromie vorliegt.²⁾

Mit dem Nachweis, daß die Iminformel die Farbe des Auramins nach jeder Hinsicht befriedigend erklärt, schwindet auch der letzte Halt für die chinoide Auffassung. Diese muß daher endgültig aufgegeben werden.

Experimentelles.

Auraminbase.

Völlig farblos, frei von Carbonat und dessen Lichtzersetzungsprodukten, erhält man die Base durch Schütteln der wäßrigen Suspension (oder wäßrig-alkoholischen

¹⁾ Auch unter den Azomethinen sind einige scheinbar hierher gehörige Fälle beschrieben. So ist das Dibromhydrat des Pyridins rotbraun (Kaufler und Kunz, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 392 [1909]). Vielleicht gehört hierher auch das 3-Aminochinolin, dessen einsauriges Salz mit überschüssiger Säure seine Farbe ebenfalls etwas vertieft (Mills und Watson, Journ. chem. Soc. **97**, 741 [1910]).

²⁾ Bacyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2682 (1901); Straus, ebenda **37**, 3277 (1904).

Lösung) des durch mehrfaches Umkrystallisieren gut gereinigten Chlorhydrats mit überschüssiger verdünnter Natronlauge und Benzol in der Kälte. Die über Natronkalk getrocknete, im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom filtrierte, farblose Lösung hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum die Auraminbase als glänzend weiße Krystallmasse, die sich an kohlensäurehaltiger, feuchter Luft sofort oberflächlich gelb anfärbt. Im Gegensatz zu ihren lichtempfindlichen Salzen hält sich die freie Base in reinem Zustand am Licht unverändert. Auf Zusatz von Alkohol wird die farblose benzolische Lösung sofort gelb.

Phenolphthalein, das typische Reagens auf Hydroxylionen, ruft in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in der wäßrigen, kurze Zeit erhitzten und dann abgekühlten Suspension der Base Orangerotfärbung hervor, die vor dem Spektroskop den charakteristischen Streifen der chinoiden Phenolphthaleinsalze zeigt. Daraus geht hervor, daß die Auraminbase sich mit Wasser teilweise zu einem *Imoniumhydroxyd* vereinigt.

Das *Carbonat* des Auramins kann unrein durch Überleiten von feuchter Kohlensäure über die feingepulverte Base erhalten werden. Ebenso entsteht es durch Einleiten von Kohlendioxyd in deren feuchte ätherische Lösung, während bei Wasserausschluß keine Einwirkung erfolgt. Leitet man das Gas in die wäßrige Suspension der Base, so geht nach und nach alles in Lösung. Solange noch unangegriffenes Auramin am Boden vorhanden, also noch kein Bicarbonat in Lösung ist, reagiert die Flüssigkeit auf Curcumapapier deutlich alkalisch. (Gesättigte Auraminchlorhydratlösung färbt zwar Curcumapapier auch an, aber nur in ganz geringem Grade.)

Überchlorsäure fällt aus der ätherischen oder benzolischen Lösung der Base das Perchlorat zunächst als orangefarbenen, flockigen Niederschlag, der sich alsbald in gelbe Krystalle umwandelt und in Wasser sehr schwer löslich ist.

Ätherische Lösungen von *Mercurichlorid* und *Zinnchlorid* fallen aus der Benzollösung ein eigelbes bzw. hellorangefarbenes Additionsprodukt.

Mit *Phenol* gibt die Auraminbase Orangefärbung, die beim Zusatz von Alkohol oder Äther in Gelb umschlägt. Die Färbung bleibt auch bei verhältnismäßig starker Verdünnung bestehen.

Auffälligerweise gibt die wäßrige Lösung des Auraminchlorhydrats mit *Silbernitrat* in der Kälte *keine Fällung von Chlorsilber* (dagegen auf Zusatz von Salpetersäure oder beim Erwärmen). Beim Stehenlassen der bei stärkerer Konzentration etwas trüben Flüssigkeit scheidet sich ein *Additionsprodukt* in schönen gelben Nadelchen ab, die beim Kochen mit Alkohol Chlorsilber abscheiden.¹⁾

Die wäßrigen und alkoholischen Lösungen der Auraminsalze zeigen in der Wärme einen viel lebhafteren Farbton als in der Kälte, eine Erscheinung, die auch beim Fuchsin²⁾, und besonders auffallend bei der angesäuerten alkoholischen Lösung des Michlerschen Ketons auftritt.³⁾

Mehrsäurige Salze. Beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff färbt sich die Base sofort lebhaft orange, zerfließt aber sehr bald darauf infolge weiterer Säureaufnahme zu einer farblosen, sirupartigen Masse. Auch beim Übergießen der Base mit konz. Säuren, auch mit Eisessig, läßt sich eine schnell verschwindende Orangebraunfärbung wahrnehmen. In indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Essigester) rufen bereits die ersten Tropfen ätherischer Salzsäure einen orangefarbenen Niederschlag hervor, der dann aber sehr bald die charakteristische citronengelbe Farbe der gewöhnlichen Auraminsalze annimmt.

¹⁾ Beim Safranin scheinen ähnliche Additionsverbindungen zu existieren (Hofmann und Geyger, Ber. d. d. chem. Ges. 5, 529 [1872]), nicht aber beim Fuchsin (Tortelli, ebenda 28, 1703 [1895]).

²⁾ Kayser, Spektroskopie, III, 101.

³⁾ Diehl, Inaug.-Diss. München 1906, S. 13.

Überschüssige Säure bewirkt dann wieder beträchtliche Farbvertiefung bis zu einem dunklen, stumpfen Orangeton, der nach längerem Stehen jedoch ebenfalls langsam, bei Zusatz von Alkohol sehr bald, zurückgeht. Ebenso wirkt Wasser, weshalb die Filtration dieser Salze bei Feuchtigkeitsausschluß vorzunehmen ist. Beim Trocknen im Vakuum verlieren sie so viel Säure, bis ihr Gehalt 2 Mol. entspricht.

Zur Analyse wurde die Substanz in eiskaltem Wasser gelöst und die nunmehr durch Dissoziation abgespaltene überschüssige Säure unter Anwendung von Acetylauramin als Indicator (s. u.), gegen welches das einsäurige Salz indifferent ist, titriert.

0,1700 g verbrauchten 4,95 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

Die weitere Titration unter Zusatz von Phenolphthalein, mit dem der Farbumschlag allerdings unscharf ist (s. o.), verbrauchte ungefähr 4,8 ccm. Ber. je 5,0 ccm.

Beim Erwärmen auf 100° nehmen diese mehrsäurigen Salze, auch wenn sie durch Feuchtigkeitsanziehung gelb geworden sind, lebhaften Orangeton an.

Bei Anwendung von ätherischer Oxalsäure erhält man noch leichter dissoziierende Salze, die zum Teil schon durch den gegen die Chlorhydrate indifferenten Essigester zerlegt werden. Daher erklärt es sich, daß die orangefarbene Endfarbe erst beim Eintritt des dritten Äquivalents auftrat.

0,1506 g verbrauchten 6,8 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH (+ 3,8). Ber. je 3,7 ccm.

Hierher gehört wohl auch die dunkelbraune, flockige Verbindung mit *überschüssigem* Zinnchlorid, die mit dissoziierenden Medien ebenfalls das einsäurige Salz zurückbildet.

Auch in Lösung, z. B. in alkoholischer, ist die Farbvertiefung mit überschüssiger Säure deutlich. Wahrscheinlich ist auch die Orangefarbe der Phenollösung der Base durch die Bildung derartiger mehrsäuriger Salze bedingt (s. o.).

Die dargestellten Verbindungen scheinen keine einheitlichen Individuen zu sein, sondern Mischsalze wechselnder Zusammensetzung zwischen helleren, durch Absättigung der endständigen Dimethylamidogruppen gebildeten Salzen und eines durch weitere Säureaufnahme an der mittleren Iminogruppe gebildeten tieferfarbigen Körpers.

Verhalten des Auraminchlorhydrats gegen Alkali.

Zusatz von Alkali zur wäßrigen Lösung des Farbstoffes scheidet die Base zunächst in amorphen, klebrigen Flocken ab, die sich erst nach einigem Stehen in feine Krystallnadeln umwandeln. Die Menge der ausgeschiedenen Base vermehrt sich mit der Zeit etwas.

Bei der Nachprüfung der Leitfähigkeitsmessungen von Hantzsch und Osswald wurden unter den von diesen Autoren eingehaltenen Bedingungen folgende Werte erhalten:

Leitfähigkeit des Auraminchlorhydrats bei 25°:

$$\mu_{812} = 87,40 \text{ (Hantzsch und Osswald 86,4).}$$

Leitfähigkeit des Systems (Auraminchlorhydrat + NaOH) bei der Verdünnung $\nu = 1024$, nach Abzug des Kochsalzwertes (118):

		+	1	2	5	7	10	14	15	60	120	140	180
I. Ohne Rühren	μ_{1024}		50,7	50,7	48,5	47,8	45,9		45,5	37,3		23,7	[20,8]
II. Mit „	„		52,8	52,0	29,9	26,1	24,9	23,7		23,7			
[III. Hantzsch u. Osswald }	„		47,7				41,7				12,4		8,3]

Bei dem ersten Versuch stieg nach gelindem Rühren der Endwert [20,8] wieder etwas, bis auf 23,4. Die EndEinstellung ist also bei I nach 140', bei II schon nach 14' eingetreten.

Die gefundenen Endwerte liegen beträchtlich höher als die von Hantzsch und Osswald angegebenen ($\mu_{1024} = 8,3$ bei 25°, = etwa 12,5 bei 0°). Auf eine Aufklärung der Differenz wurde verzichtet, da es sich hier nur um untereinander vergleichbare Werte handelte.

Teilweise sind die hohen Endwerte wohl auf Kohlen-säureabsorption zurückzuführen.

Bei den Leitfähigkeitsversuchen blieb die gelbe Farbe der Lösung auch am Schluß fast unverändert bestehen. Um die Farbe in dieser Konzentration einigermaßen zurückzudrängen, wurde etwa das *Vierfache* der berechneten Menge Alkali ($n_{/512}$) verbraucht. Es fand dabei kein scharfer Umschlag statt, und auch am Schluß behielt die Lösung eine helle gelbliche Färbung.

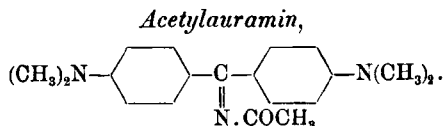
Rascher erfolgt die Entfärbung bei Anwendung von konz. Alkali oder beim Arbeiten in wäßrig-alkoholischer Lösung; durch starkes Verdünnen mit Wasser kann die Färbung dann wieder schwach hervorgerufen werden.

Bei Ausschluß von Wasser ist die Entfärbung durch alkoholisches Kali oder Äthylat vollkommen. Die Lösung wird aber beim Verdünnen mit kohlensäurefreiem Wasser auch bei überschüssigem Alkali wieder lebhaft gelb und büßt diese Farbe erst bei weiterem Alkalizusatz wieder ein. Verdünnen mit Wasser bringt sie wieder zum Vorschein.

Um die bei den obigen Messungen zurückgebliebene Auraminmenge annähernd zu bestimmen, wurden 0,2965 g Auraminchlorhydrat in 750 ccm Leitfähigkeitswasser gelöst und mit 250 ccm verdünnter Natronlauge (enthaltend 9,75 ccm $n_{/10}$ -NaOH = 1 Mol.) zum Liter aufgefüllt. Diese Lösung hatte die Konzentration der Leitfähigkeitsmessungen ($n_{/1024}$). Nach vierstündigem Stehen bei 18° wurde auf einem gewogenen Filter filtriert, dieses dreimal ausgewaschen und im Toluolbad getrocknet. Erhalten 0,1988 g Auraminbase = 0,2260 g Chlorhydrat (= 76,2 Proz.). Der Rest ist also in Lösung geblieben.

Unterschichtet man die farblose Benzollösung der Auraminbase mit Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung, so färbt sich diese sofort lebhaft gelb an, während ein Parallelversuch mit reinem Wasser nur eine schwache Färbung ergibt, die erst nach längerem Stehen, wohl durch Kohlensäureaufnahme, die Intensität der anderen Lösung erreicht. Noch bedeutend stärker ist die Färbung

mit wäßriger Chlorammonlösung. Damit stimmt überein, daß die Farbstofflösung durch wäßriges Ammoniak auch bei einem Überschuß davon stets unvollständig ausgefällt und nie völlig entfärbt wird.



10 g Auraminbase, suspendiert in 10 ccm trocknen Benzols, werden mit 4 g Essigsäureanhydrid (ber. 3,8 g) versetzt. Unter tiefer Rotfärbung geht die Base alsbald in Lösung und ist etwa nach 20 Minuten völlig acetyliert. Den Endpunkt der Reaktion kann man durch Versetzen einer mit Benzol verdünnten Probe mit einem Tropfen ätherischer Salzsäure leicht erkennen; solange noch unveränderte Auraminbase vorhanden ist, entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, da ihre Ausfällung vor derjenigen des viel schwächer basischen Acetylkörpers erfolgt. Sofort nach Beendigung der Acetylierung werden zur Entfernung des unverbrauchten Anhydrids etwa 30 ccm Alkohol zugegeben. Nach kurzem Stehen wird die Lösung dann unter Rühren in stark verdünnte Sodalösung eingetragen, wobei sich die Verbindung als gelbes, bald erstarrendes Öl abscheidet (9 g). Erst nach mehrfachem Umkrystallisieren zeigte das in feinen Nadeln krystallisierende Acetylauramin den konstanten Schmelzp. 221° , behielt dabei aber noch immer eine hellgelbe Färbung, die auch durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle nicht zu entfernen war. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

0,1778 g gaben 0,4799 CO_2 und 0,1197 H_2O .

0,2895 g „ 36,0 ccm Stickgas bei 18° und 716 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}_3$

Gef.

C 73,79

73,61

H 7,44

7,48

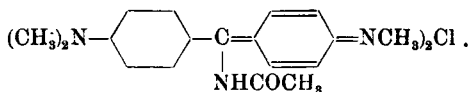
N 13,59

13,70

Die Verbindung färbt sich bei längerer Belichtung oberflächlich orange gelb. Ungleich größer ist aber ihre Empfindlichkeit gegen Säuredämpfe, selbst gegen die Kohlensäure der Luft, durch die sie sehr rasch bläulich anläuft; sie darf daher auch nicht über Schwefelsäure aufbewahrt werden.

Acetylauramin löst sich wie die Benzoylverbindung in Phenol mit moosgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Äther rasch wieder zurückgeht.

Chinoides Chlorhydrat des Acetylauramins,



Zu 1 g Acetylauramin, gelöst in 15 ccm absolutem Alkohol, wurde bei 0° das gleiche Volumen verdünnter alkoholischer Salzsäure (1 Mol.) unter Umschwenken zutropft. Die sofort tiefrote Lösung wurde mit $\frac{1}{2}$ Liter absolutem Äther versetzt und ließ dann langsam das Chlorhydrat in schweren, grünglänzenden Nadeln ausfallen, die unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert und mit Äther gewaschen wurden. Die Verbindung enthält nach der Analyse 1 Mol. Krystallalkohol.

0,2111 g gaben 0,4957 CO₂ und 0,1423 H₂O.

0,1752 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 16° und 713 mm Druck.

Ber. für C ₁₉ H ₂₄ ON ₃ Cl + C ₂ H ₅ OH	Gef.
C 64,37	64,04
H 7,41	7,49
N 10,73	11,10

Die Salzsäure wurde durch Titration bestimmt. 0,2117 g, in 50 ccm absolutem Alkohol bei 0° gelöst, verbrauchten bis zum Farbumschlag in Gelb 6,7 ccm einer 0,0816 norm. KOH. Ber. 9,32 Proz., gef. 9,42 Proz. HCl.

Das Salz löst sich in Wasser mit violettstichig blauer, in dickerer Schicht roter Farbe, in Eisessig und Alkohol blauviolett, in Aceton rötlichviolett, in Chloroform violettrot auf. Die alkoholische Lösung zeigt einen nach dem Rot hin scharf begrenzten Streifen

(Maximum bei 585) und ferner Absorption im Blau und Violett.

Die Salzsäure wird schon durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Zink oder festem Natriumcarbonat unter Rückbildung von Acetylauramin glatt abgespalten.

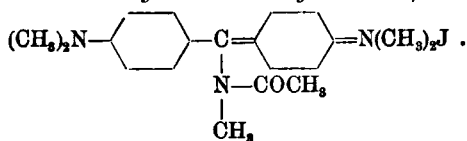
Gegen Wasser oder Säure ist der sehr hygroskopische Farbstoff, wie sämtliche chinoide Diphenylmethanfarbstoffe, sehr empfindlich; seine Lösung trübt sich daher schon beim Stehen unter Abscheidung von *Michlers Keton* und allmählicher Entfärbung, rascher beim Kochen oder beim Zusatz von Säure. Der mit überschüssiger Säure gekochten Lösung wurde nach dem Neutralisieren mit Ammoniak und Abfiltrieren des Michlerschen Ketons durch Äther in geringer Menge ein krystallisierter Körper entzogen, der durch seine große Wasserlöslichkeit und durch die Ammoniakabspaltung beim Erwärmen mit Alkali als das andere zu erwartende Spaltstück, *Acetamid*, erkannt wurde.

Primär liefert überschüssige Säure jedoch ein orangefarbenes *zweisäuriges* Salz, das in wäßriger oder alkoholischer Lösung nur bei großem Säureüberschuß eine Zeitlang existenzfähig ist und sich durch Verdünnen in das tiefgefärbte einsäurige Salz zurückverwandelt. In Substanz kann es durch Zutropfen von etwas mehr als der berechneten Menge ätherischer Salzsäure zur Benzol-Ätherlösung des Acetylauramins bei 0° in orangefarbenen Flocken erhalten werden; doch spaltet es beim Trocknen im Vakuum unter gleichzeitiger Violettfärbung die überschüssige Säure langsam wieder ab, so daß eine Titration nach dreiwöchentlichem Stehen nur 17,17 Proz. HCl (statt 19,11 Proz.) ergab.

Ähnliche tiefgefärbte Verbindungen wie mit Säuren liefert das Acetylauramin auch mit *Halogeniden*, wie mit Zinnchlorid oder Merkurichlorid. Letztere Verbindung

scheidet sich aus der gekochten benzolischen Lösung der Komponenten beim Erkalten in schönen Kristallen ab.

Jodmethylat aus Acetylauramin,



1 g Acetylauramin wird in 10 ccm trocknen Chloroforms gelöst und mit 1 g Jodmethyl (ber. 0,6 g) versetzt. Die Flüssigkeit nimmt bald tiefgrünen, in der Durchsicht roten Ton an. Nach 1—2 tägigen Stehen wird die Verbindung mit Gasolin (etwa 30 ccm) als Öl niedergeschlagen, das beim Verreiben mit portionenweise zugegebenem, absolutem Äther zu einer harten, größtenteils an der Gefäßwandung festhaftenden Masse wird. Die unter Feuchtigkeitsausschluß filtrierte, erst mit Äther, dann mit Gasolin ausgewaschene, schwarzgrüne Substanz verliert schon beim Stehen im Vakuum langsam Jodmethyl unter Rückbildung von Acetylauramin, sie ist daher nicht gewichtskonstant zu erhalten. Äußerst leicht verläuft diese Spaltung durch indifferente Solvenzien wie Äther, Ligroin, Essigester usw.

Die Substanz wurde nach zweitägigem Trocknen analysiert.

0,0992 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 12° und 726 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{ON}_3\text{J}$		Gef.
N	9,32	9,66

Die Verbindung ist äußerst hygroskopisch. Sie löst sich in Wasser und Alkohol mit tief grünblauer Farbe. Das Absorptionsspektrum ist ähnlich dem des Chlorhydrats, nur daß der linke Streifen bedeutend breiter ist und sich viel weiter ins Rot hinein erstreckt. (Maximum der Absorption bei $\lambda = 600$.)

Die wäßrige Lösung zersetzt sich sehr bald unter Abscheidung von Michlers Keton, wie die des Chlorhydrats.

Durch überschüssiges Alkali wird die Farbe der Lösung erst himmelblau und verschwindet dann bald völlig. Immerhin läuft der Vorgang, im Gegensatz zum Acetylauraminchlorhydrat, mit einer meßbaren Geschwindigkeit ab. Es liegen hier also Verhältnisse *wie beim Methylviolett* vor.

Mit *Jodäthyl* entsteht aus Acetylauramin eine ähnliche Verbindung, die jedoch noch weit unbeständiger ist und viel leichter durch dissoziierende Medien gespalten wird. Ähnlich wirkt *Dimethylsulfat*.

Pikrylchlorid lagert sich in Chloroformlösung ebenfalls an Acetylauramin an. Der dabei entstehende, intensiv rotviolette Farbstoff konnte jedoch wegen seiner großen Tendenz, zu dissoziieren, nicht in Substanz isoliert werden.

Anwendung von Acetylauramin als Indicator.

Vermöge seines sehr scharfen und bequemen Umschlages von Gelb zu Blau durch Säuren kann das Acetylauramin sehr gut als Indicator in der Maßanalyse verwendet werden.¹⁾

Die *Dissoziationskonstante* des Acetylauramins wurde nach der Methode von Salm²⁾ mittels geeigneter Mischungen von $\frac{1}{10}$ -Lösungen von primärem und sekundärem Natriumphosphat bestimmt. Bei einer H-Ionenkonzentration von 10^{-7} trat noch eine deutliche Blaufärbung auf, bei der nächst niederen Stufe [10^{-8}] eine grüngelbe Mischfarbe und erst bei 10^{-9} blieb die gelbe Farbe des Indicators unverändert. Die Empfindlichkeit kommt also der des Phenolphthaleins nahe (Dissoziationskonstante = 10^{-9}). Man kann mit Acetylauramin also schon die geringsten Mengen Säure, z. B. gelöster Kohlensäure im Leitfähigkeitswasser, nachweisen.

¹⁾ Da Base und Salz hier zweifellos verschiedene Konstitution besitzen, fügt sich das Acetylauramin gut in die neuere Umlageungstheorie der Indicatoren von Stieglitz und Hantzsch ein.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 481 (1897).

Wegen dieser großen Kohlensäureempfindlichkeit eignet sich der Indicator, besonders bei Anwendung verdünnterer Lösungen, weniger zum Titrieren von Alkalien als von Säuren. Da er durch längere Berührung mit Säuren gespalten wird, wird er bei Anwendung konzentrierterer Lösungen zweckmäßig erst kurz vor Beendigung der Titration hinzugegeben. Angewandt wurde eine 0,1-prozentige Lösung in Alkohol.

20,0 cem $\frac{n}{10}$ -HCl verbrauchten mit Acetylauramin 20,0 cem $\frac{n}{10}$ -NaOH.

20,0 cem $\frac{n}{10}$ -HCl verbrauchten mit Phenolphthalein 20,0 cem $\frac{n}{10}$ -NaOH.

20,1 cem $\frac{n}{10}$ -HCl verbrauchten mit Acetylauramin 20,1 cem $\frac{n}{10}$ -NaOH.

15,0 cem $\frac{n}{100}$ -HCl verbrauchten mit Acetylauramin 15,03 cem $\frac{n}{100}$ -NaOH.

15,0 cem $\frac{n}{100}$ -HCl verbrauchten mit Phenolphthalein 15,25 cem $\frac{n}{100}$ -NaOH.

Nach der Titration mit Alkali färbt sich die gelbe Lösung durch Kohlensäureanziehung rasch wieder blau.

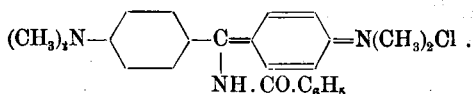
Der Umschlag ist auch in *alkoholischer* Lösung genau. Nach Zusatz von 40 und 100 cem Alkohol zu je 20,0 cem $\frac{n}{10}$ -HCl wurden verbraucht je 20,0 cem $\frac{n}{10}$ -NaOH.

Gegen schwache Basen, deren Salze hydrolytisch gespalten sind, wie gegen Ammoniak, ist das Acetylauramin natürlich unscharf. Es läßt sich hier mit Vorteil zum qualitativen Nachweis einer etwaigen hydrolytischen Spaltung verwenden.

Der neue Indicator dürfte sich vor allem zur Titration schwach gefärbter, besonders gelber Flüssigkeiten eignen.¹⁾

Farbsalze aus Benzoylauramin.

Chlorhydrat,



¹⁾ Bei der Titration der mehrsäurigen Salze des Auramins wurde bereits davon Gebrauch gemacht (s. S. 250).

Zu 0,5 g Benzoylauramin¹⁾, gelöst in 50 ccm mit etwas Gasolin versetzten Benzols, wird bei 0° die berechnete Menge ätherischer Salzsäure unter Umschwenken tropfenweise zugegeben. Das Salz stellte nach dem Trocknen ein dunkelviolettes sehr hygroskopisches Pulver dar, das sich von der entsprechenden Acetylverbindung nur durch seine geringere Krystallisationsfähigkeit und seine größere Unbeständigkeit gegen Säuren und Alkalien, sowie gegen organische Lösungsmittel unterschied.

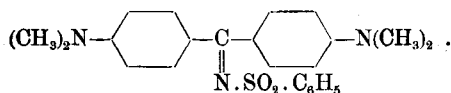
0,1451 g gaben 0,0460 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	8,70	7,84

Die Färbung der Lösungen ist die gleiche wie bei der Acetylverbindung. (Absorptionsmaximum bei $\lambda = 590$).

Mit *Jodmethyl* reagiert auch das Benzoylauramin unter Bildung einer tiefgrünen Farblösung, doch ließ sich der hierbei entstandene Farbstoff wegen seiner Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande isolieren.

Benzolsulfonauramin,



8 g Auraminbase (2 Mol.), gelöst in 30 ccm Benzol, werden mit 3,5 g Benzolsulfochlorid (1 Mol.) versetzt. Sofort beginnt die Abscheidung des Auraminchlorhydrats, die nach etwa 5 Stunden beendet ist. Der nach dem Abdunsten des Benzols hinterbleibende krystallinische Rückstand wird vor dem Filtrieren zur Entfernung der letzten Spuren Benzolsulfochlorid mit etwas Alkohol digeriert. Ausbeute 5,3 g. Aus Alkohol und dann aus Essigester umkrystallisiert, bildet die Verbindung gelbe glänzende Prismen vom Schmelzp. 182°.

Schwerlöslich in Alkohol, Benzol, Essigäther, Äther, leicht löslich in Chloroform. Die Verbindung verbrennt sehr schwer.

¹⁾ Finkh u. Schwimmer, Journ. prakt. Chem. 50, 431 (1894).

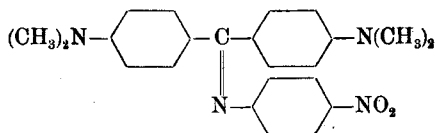
0,2626 g gaben 0,6542 CO₂ und 0,1494 H₂O.

0,2122 g „ 19,8 ccm Stickgas bei 13,5° und 713 mm Druck.

	Ber. für C ₂₃ H ₂₅ O ₂ N ₃ S	Gef.
C	67,81	67,94
H	6,14	6,32
N	10,32	10,44

Das Benzolsulfonauramin löst sich in Phenol wie in Eisessig mit rotbrauner Farbe. Aus der benzolischen Lösung fällt ätherische Salzsäure oder Oxalsäure einen schmutziggrünen, sich rasch gelb färbenden Niederschlag. Etwas beständiger ist der grüne flockige Niederschlag mit Zinnchlorid, doch erleidet auch dieser sehr bald Zersetzung, so daß auf seine Analyse verzichtet wurde. Dagegen sind diese Farbsalze in absolut alkoholischer Lösung, erhalten durch Zusatz weniger Tropfen alkoholischer Salzsäure zur Lösung des Benzolsulfonauramins leidlich beständig. Die hierbei auftretende, tiefrothe, violettstichige Färbung hält sich beim Stehen einige Zeit, wird aber durch überschüssige Säure oder durch Wasser sofort zerstört. Das Absorptionsspektrum hat denselben Charakter wie das der Acetylverbindung; das Maximum der Absorption liegt ungefähr bei 570.

4-Nitrophenylauramin,



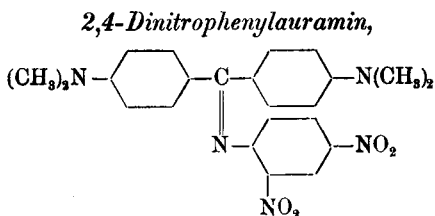
5 g Auraminbase werden mit 2,8 g p-Nitranilin (1 Mol.) 2 Stunden auf 160° erhitzt. Die noch warme Schmelze wird beim Digerieren mit Alkohol fest und gibt etwa 4 g des Nitrokörpers in dunkelgelben Krystallen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Amylalkohol oder Essigester bei 226° schmelzen.

0,1689 g gaben 0,4396 CO₂ und 0,0946 H₂O.

	Ber. für C ₂₃ H ₂₄ O ₂ N ₄	Gef.
C	71,09	70,98
H	6,23	6,27

Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, Essigäther und Aceton, sehr schwer in kaltem Alkohol und Amylalkohol. Die Lösungen haben gelbe, etwas orangestichige Farbe.

Phenol und Eisessig lösen mit blutroter Farbe. Den gleichen Farbton hat das Chlorhydrat, das durch ätherische Salzsäure aus der Benzollösung in Flocken ausgefällt wird.



Nachdem ein Versuch, die Verbindung analog wie die obige durch Zusammenschmelzen von Auramin mit 2,4-Dinitroanilin darzustellen, mißglückt war, wurde sie durch Zusammengeben von 2,4-Dinitrochlorbenzol mit 2 Mol. Auraminbase in benzolischer Lösung erhalten. Die Umsetzung ging langsam vor sich und brauchte bei Anwendung von 6 g Auraminbase zur Vollendung etwa 3 Tage. Die orangerote Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Auraminchlorhydrat abfiltriert und hinterließ nach dem Abdunsten große rote Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol als ziegelrotes Pulver vom Schmelzp. 198° erhalten wurden. Aus dem abfiltrierten Auraminchlorhydrat wurde durch Auskochen mit Essigester oder Benzol noch eine weitere Menge des Dinitrokörpers erhalten.

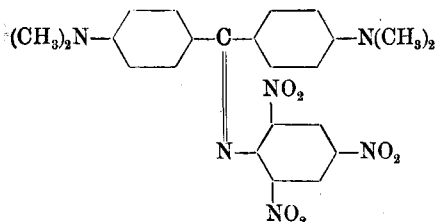
0,1645 g gaben 0,3821 CO_2 und 0,0822 H_2O .

	Ber. für $C_{23}H_{23}O_4N_5$	Gef.
C	63,68	63,35
H	5,35	5,59

Ziemlich leicht löslich in Essigester und Benzol, schwer löslich in Amylalkohol, sehr schwer löslich in Äthylalkohol. Die Farbe der Lösungen ist orange.

Mit Phenol und Eisessig entstehen tief dunkelrote Farblösungen, die zu ihrer Entfärbung ziemlich viel Äther gebrauchen. Aus der benzolischen Lösung fällt ätherische Salzsäure das *Chlorhydrat* in dunkelroten Flocken aus, die etwas hygroskopisch sind, darin aber immerhin den Salzen des Acetylauramins weit nachstehen. Die alkoholische Lösung hat dunkelrote Farbe, durch viel Alkohol wird sie entfärbt.

2,4,6-Trinitrophenylauramin,



Die Verbindung wurde analog wie der Dinitrokörper erhalten, nur erfolgte die Umsetzung hier mit einer ungleich größeren Geschwindigkeit. 10 g Auraminbase (2 Mol.) wurden mit 5 g Pikrylchlorid (1 Mol.) in 100 ccm Benzol vermischt. Die Lösung färbte sich sofort rot und schied unter beträchtlicher Erwärmung Auraminchlorhydrat ab, von dem nach etwa einer Stunde abfiltriert wurde. Beim Einengen der Lösung hinterblieb die Trinitroverbindung in großen, schwarzen, glänzenden Prismen, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein waren und eine Krystallbenzolverbindung des Trinitrophenylauramins darstellten.

0,0924 g gaben 0,2041 CO_2 und 0,0405 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_8 + \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$		Gef.
C	60,35	60,25
H	4,84	4,87

Die Verbindung verliert das Krystallbenzol durch Erwärmen auf etwa 150° , ebenso durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Amylalkohol. Aus letzterem wird sie in glänzenden roten Nadeln erhalten, die bei 211° zu einer blutroten Flüssigkeit schmelzen.

0,1766 g gaben 0,3750 CO₂ und 0,0761 H₂O.

0,1351 g gaben 22,2 ccm Stickgas bei 18,5° und 716 mm Druck.

Ber. für C₂₃H₂₂O₆N₆ Gef.

C	57,74	57,91
H	4,60	4,79
N	17,57	17,91

Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, ziemlich löslich in Äther, schwer löslich in Amylalkohol, sehr schwer in Äthylalkohol, unlöslich in Gasolin und Wasser. Die Lösungen haben orangefarbene Farbe.

Gegen Säuren ist die Verbindung verhältnismäßig beständig; so wurde sie nach 5 Minuten langem Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit wässriger Salzsäure unverändert mit dem Schmelzp. 212° zurückgewonnen.

Längeres Kochen bewirkt dagegen auch hier Zersetzung. Aus der vorübergehend dunkelgefärbten, zuletzt ganz farblosen Lösung schied sich schon in der Hitze *Pikramid* ab, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrte (Schmelzp. 188°). Alkalizusatz fällte aus dem Filtrat *Michlers Keton* (Schmelzp. 173°).

Rascher erfolgt die Spaltung in wasserfreien Lösungsmitteln durch überschüssige ätherische Salzsäure. Bei Anwendung berechneter Mengen erhält man jedoch aus der gekühlten benzolischen Lösung ein *Chlorhydrat* in dunkelrotbraunen Flocken, die sich nach kurzer Zeit in schöne, bronzeglänzende Nadeln verwandeln.

0,1223 g gaben 0,0354 AgCl.

Ber. für C₂₃H₂₂O₆N₆Cl Gef.

Cl	6,89	7,16
----	------	------

Das Salz ist ziemlich luftbeständig. Es wird aber schon durch feuchten Alkohol, ebenso durch heißen absoluten größtenteils dissoziiert. Die absolute alkoholische Lösung hat braunrote Farbe. Den gleichen Farbton hat auch die Lösung in Phenol und in Eisessig; alle diese Lösungen sind bedeutend schwächer gefärbt als die der entsprechenden Dinitroverbindung.¹⁾

¹⁾ Absorptionsspektren der Nitrophenylauraminsalze, s. Tabelle auf S. 240.

Farbige Salze aus Tetramethyldiamidobenzophenon
(Michlers Keton).

Sowohl mit Phenol wie mit Eisessig gibt Michlers Keton intensiv gelbe tingierende Lösungen. Doch konnte weder hier noch bei der Untersuchung der bekannten orangefarbenen Lösung des Ketons in salzsäurehaltigem Alkohol ein dem Auraminchlorhydrat entsprechendes *einsäuriges* (Oxonium-) Salz gefaßt werden.

Daß das Keton mit organischen Säuren gelbliche Niederschläge bildet, hat bereits Graebe erwähnt. Bei Zusatz von einem Äquivalent Oxalsäure in wasserfreiem Äther zur benzolischen Lösung des Ketons bei 0° konnte jedoch einmal ein *orangefarbiges* Salz in Flocken ausgefällt werden, das jedoch nach ganz kurzer Zeit, noch unter der Lösung, unter Umwandlung in das normale Salz hellgelb wurde.

Die gleiche Orangefarbe hat das Perchlorat, das sich auf Zusatz von ätherischer Überchlorsäure zur Benzollösung ölig abscheidet.

Isolierbare Derivate entstehen dagegen mit Metallhalogeniden. 0,5 g Keton wurden in mit etwas Gasolin versetztem Benzol bei 0° gelöst und mit der Gasolinlösung von 0,5 g *Zinnchlorid* versetzt (1 Mol.). Der ausfallende scharlachrote, flockige Niederschlag wurde erst mit Benzol-Gasolin, dann mit Gasolin allein ausgewaschen. Die Verbindung ist ungemein empfindlich gegen die Feuchtigkeit der Luft, mit der sie sich sofort gelb anfärbt.

Die Analyse erfolgte durch Zersetzen einer Portion der frisch dargestellten Substanz mit eisgekühltem Wasser, Titrieren der gebildeten freien Säure, Aufnehmen des zurückgebildeten Ketons in Benzol und Abdampfen des Lösungsmittels in einer Platinschale.

0,3517 g Michlers Keton entsprachen 56,2 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH, berechnet für $C_{17}H_{20}ON_2 \cdot SnCl_4$ 52,5 ccm.

(Geschlossen den 16. Mai 1911.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Greifswald.

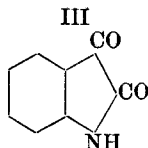
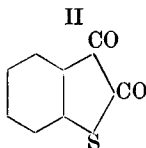
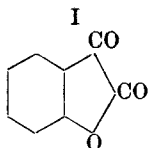
Untersuchungen über Oxyazokörper und Keto-hydrazone;

von K. Auwers.

[4.—6. Mitteilung.¹⁾]

(Eingelaufen am 25. März 1911.)

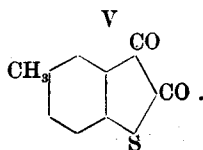
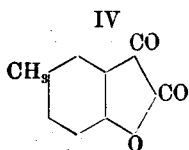
Die drei analog gebauten o-Diketone: *Ketocumaranon* (I),
Thionaphthenchinon (II) und *Isatin* (III)



lassen sich ihrer Konstitution nach mit dem β -Naphtho-
chinon vergleichen. Da die Phenylhydrazonderivate dieses
Chinons sich erwiesenermaßen freiwillig in Oxyazo-
verbindungen umlagern, so besteht theoretisch die Mög-
lichkeit, daß auch von den sechs Monophenylhydrazonen
jener drei Diketone einige oder alle die gleiche Um-
wandlung erleiden.

Ich habe daher die Struktur der fraglichen Sub-
stanzen, die zum größten Teil bereits bekannt sind, aber
meist nur flüchtig untersucht wurden, nach den gleichen
Methoden, die ich bei meinen früheren Arbeiten auf
diesem Gebiet anwandte, festzustellen gesucht. Nur
wurde der leichteren Zugänglichkeit halber an Stelle des
Ketocumaranons dessen *4-Methylderivat* (IV) als eines der
Ausgangsmaterialien gewählt, und ferner wurden auch
einige Versuche mit den Derivaten der entsprechenden
methylierten Schwefelverbindung (V) angestellt.

¹⁾ 1.—3. Mitteilung, diese *Annalen* 378, 210 (1910).



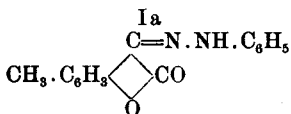
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden drei Mitteilungen zusammengestellt. Um das Wesentliche vorweg zu nehmen, sei gleich bemerkt, daß, unabhängig von ihren verschiedenen Bildungsweisen, sich alle diese Verbindungen samt ihren Acylderivaten nicht als Azokörper, sondern als *Hydrazone* erwiesen haben.

Nach dem Ergebnis der früher mitgeteilten Untersuchungen war dies keineswegs mit Sicherheit vorauszusehen. Eine nähere Besprechung verschiebe ich, bis einige noch ausstehende Versuchsreihen durchgeführt sind.

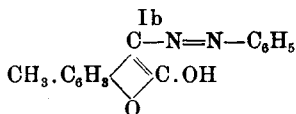
IV. Über Phenylhydrazonderivate des 4-Methylketocumaranons.

Mitbearbeitet von R. Apitz.

Aus dem in der Überschrift genannten Diketon und salzsaurem Phenylhydrazin entsteht ein gelber Körper vom Schmelzp. 148—149°. Da nach Analogien angenommen werden darf, daß von den beiden Carbonylgruppen die β -ständige reagiert hat, kommen für die Verbindung zunächst die beiden Formeln



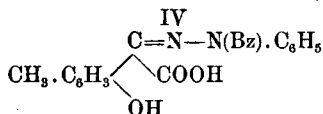
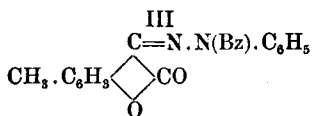
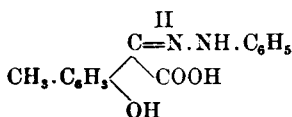
und



in Frage.

Läßt man die Substanz einige Zeit in kalter alkoholischer Lauge stehen, so geht sie unter Wasseraufnahme in einen Körper von saurem Charakter über, der wesentlich schwächer — grünstichig gelb — gefärbt ist und

bei 160° schmilzt. Dieser Körper kann nur das *Phenylhydrazon* der *4-Methyl-1-oxy-benzoylameisensäure-2* (II) sein,



was überdies durch eine Synthese aus den Komponenten bewiesen wurde. Wasserentziehende Mittel, auch kochende Essigsäure, verwandeln die Säure wieder in die ursprüngliche Substanz.

Nach den Erfahrungen, die über das verschiedenartige Verhalten der Oxyazo- und der Ketohydrazonderivate des Methylphenylpyrazolons gegen ringsprengende Mittel gemacht worden sind¹⁾, läßt sich allein aus der Leichtigkeit, mit der der sauerstoffhaltige Ring der ersten Verbindung aufgespalten wird, den Schluß ziehen, daß ihr die Formel Ia zukommt.

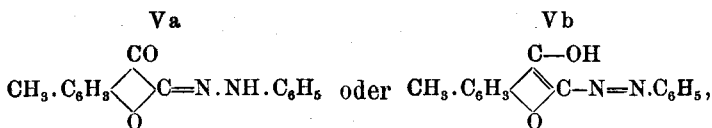
Die Untersuchung des Kondensationsproduktes aus dem *Diketon* und salzsaurem *asymm. Benzoylphenylhydrazin* bestätigte dies vollständig. Schon die Farblosigkeit der Substanz, die bei 168—169° schmilzt, ließ vermuten, daß bei der Reaktion das Benzoyl nicht zum Sauerstoff gewandert ist, sondern noch am Stickstoff haftet. Allerdings lieferte ein Reduktionsversuch, bei dem das Benzoat mit Zinkstaub und Eisessig gekocht worden war, wider Erwarten neben Benzanilid Anilin, was gegen die Formel III zu sprechen schien. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß der Körper unter diesen Bedingungen bereits zum Teil verseift wird; in der Kälte tritt bei der reduktiven Spaltung keine Spur von Anilin auf.

Ein weiterer Beweis für die Konstitution der Ver-

¹⁾ Vgl. die 2. Mitteilung, a. a. O.

bindung liegt darin, daß sie sich durch kurze Behandlung mit alkoholischem Alkali in das *Benzoylphenylhydrazon* der *Methyloxyphenylglyoxylsäure* (IV) überführen läßt. Der Körper, der auch aus den Komponenten gewonnen wurde, schmilzt bei 112° und ist gleichfalls farblos. Eine glatte Rückverwandlung in die bicyclische Substanz gelang in diesem Falle nicht, da bei der Wasserabspaltung bereits partielle Verseifung eintrat.

Das Isomere des β -Phenylhydrazons, die α -Verbindung,

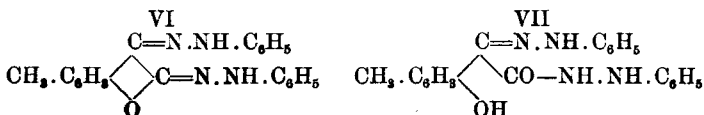


erhält man leicht durch Kuppeln von 4-Methylcumaranon mit Phenylldiazoniumchlorid in alkalischer oder essigsaurer Lösung. Die Verbindung krystallisiert in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 224° , deren Farbe am meisten dem sogenannten Altgold entspricht. Im Gegensatz zu seinem Isomeren ist der Körper in wäßrigem Alkali löslich, und zwar mit tiefroter Farbe.

Die Konstitution der Substanz durch reduktive Spaltung eines Acylderivates zu ermitteln, war in diesem Fall nicht möglich, da die Darstellung eines Benzoats oder Acetats nicht gelang, vielmehr das Ausgangsmaterial regelmäßig im wesentlichen unverändert zurückgewonnen wurde. Es ist kaum zu bezweifeln, daß man durch weitere Abänderung der Versuche schließlich zu einem der gewünschten Derivate gelangt wäre, denn es ist in analogen Fällen mehrfach beobachtet worden, daß ganz geringfügige Änderungen in den Versuchsbedingungen von entscheidendem Einfluß sein können. Es wurde jedoch auf weitere Versuche in dieser Richtung verzichtet, da aus anderen Beobachtungen die Natur des Kuppelungsproduktes genügend erhellte.

Erstens ließ sich der Körper schon durch gelinde Digestion mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade in

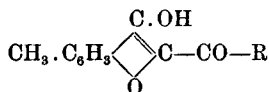
ein Osazon (VI) verwandeln, das schön gelb gefärbt ist



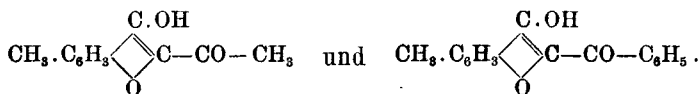
und bei 223° schmilzt. Diese Tatsache ist zwar kein strenger Beweis für die Ketohydranonformel Va, wohl aber ein starkes Argument zu ihren Gunsten, denn von dem isomeren Oxyazokörper Vb würde man nach bekannten Analogien erwarten dürfen, daß er von Phenylhydrazin entweder nicht angegriffen, oder zu einer Amidoverbindung reduziert werden würde.

Aus dem Methylketocumaranon direkt läßt sich übrigens das Osazon nicht gewinnen, denn hier macht sich wieder die leichte Sprengbarkeit des Ringes geltend, indem unter gleichzeitiger Kondensation und Addition das Phenylhydrazid der Phenylhydranonmethyloxyphenylglyoxylsäure (VII) entsteht. Die Verbindung ist schwach gelblich gefärbt und schmilzt bei 183°.

Den gleichen Schluß auf die Konstitution des Kuppelungsproduktes kann man aus einigen seiner Bildungsweisen ziehen. Es entsteht nämlich nicht nur aus Methylketocumaranon und Diazoniumsalzen, sondern ebenso leicht aus den Abkömmlingen jenes Ketons oder Phenols, die der allgemeinen Formel



entsprechen, also beispielsweise aus den Verbindungen



Bringt man diese Substanzen in alkalischer oder essigsaurer Lösung mit diazotiertem Anilin zusammen, so wird unter Abspaltung des sauren Restes augenblicklich in vorzüglicher Ausbeute der Körper vom Schmelzp. 224°

gebildet.¹⁾ Die Analogie dieser Vorgänge mit ähnlichen Verdrängungserscheinungen, wie sie beispielsweise bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf alkylierte Acetylacetone, alkylierte Acetessigester usw. auftreten, liegt auf der Hand, und da bei jenen aliphatischen Substanzen die Endprodukte der Reaktionen als Phenylhydrazone erkannt worden sind, ist das gleiche auch im vorliegenden Fall mit Sicherheit anzunehmen.

Alle Versuche und Tatsachen sprechen somit dafür, daß sowohl das α - wie das β -Derivat des Methylketocumaranons *Phenylhydrazone* sind.

Experimentelles.

4-Methylketocumaranon- β -phenylhydrazon (Ia).

Zu einer Lösung des Diketons, das nach der Vorschrift von Fries²⁾ gewonnen war, in heißem Eisessig fügte man die berechnete Menge salzsaures Phenylhydrazin, erhitzte kurze Zeit und versetzte darauf mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Das beim Erkalten ausgeschiedene Produkt wurde einmal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert.

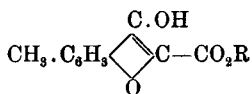
Leuchtend gelbe Nadeln vom Schmelzp. 148°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig in Alkohol und Eisessig, weniger in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichrot gefärbt.

0,0965 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2N_2$	Gef.
N	11,1	11,2

Löst man das Hydrazon in kaltem Alkohol und einigen Tropfen Natronlauge auf und verdünnt nach

¹⁾ Auch aus den Estern von der Formel



läßt sich der Körper gewinnen, doch verläuft in diesem Falle nach den bisherigen Versuchen die Reaktion weniger glatt.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 236 (1909).

kurzer Zeit mit Wasser, so scheidet es sich unverändert wieder aus. Läßt man aber die Lösung längere Zeit — etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde — stehen oder kocht man sie auf, so bleibt sie beim Verdünnen klar und beim Ansäuern fällt das

Phenylhydrazon der 4-Methyl-1-oxyphenylglyoxylsäure-2 (II) aus.

Direkt erhält man diese Substanz, wenn man die Glyoxylsäure¹⁾ in alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin etwa 10 Minuten kocht und dann das Reaktionsprodukt mit Wasser ausspritzt.

Grünstichig gelbliche Nadelchen aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther, schwer in Ligroin und Benzol. Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Löst sich in Natronlauge und Soda mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit orange-roter Farbe.

0,1717 g gaben 15,9 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{14}O_3N_2$	Gef.
N	10,4
	10,5

Digiert man die Säure einige Zeit in benzolischer Lösung mit Phosphorpentoxyd oder kocht man sie 5 Minuten mit Eisessig, so wird sie glatt in ihr Lacton vom Schmelzp. 148° zurückverwandelt.

4-Methylketocumaranon- β -benzoylphenylhydrazon (III).

Zu einer kalten Auflösung des Diketons in Methylalkohol läßt man langsam die wäßrige Lösung der äquivalenten Menge salzsauren Benzoylphenylhydrazins zufließen. Es beginnt, namentlich beim Kratzen mit einem Glasstabe, bald die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der aus Methylalkohol umkrystallisiert werden kann. Arbeitet man in der Wärme, oder gibt man die Komponenten zu rasch zusammen, so fällt das Produkt leicht ölig aus.

¹⁾ Fries und Finck, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4282 (1908).

Weiße Nadeln vom Schmelzp. 168—169°. Im allgemeinen schwer löslich. Wird von konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe aufgenommen.

0,1473 g gaben 9,9 cem Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_3N_2$	Gef.
N	7,9	7,7

Bei dem ersten Versuch zur *reduktiven Spaltung* wurde der Körper in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Eisessig und Zinkstaub gekocht. Als darauf durch das Reaktionsgemisch nach der Neutralisation mit Soda Wasserdampf geleitet wurde, gab das Destillat eine schwache Reaktion auf Anilin.

Der zweite Reduktionsversuch, bei dem Essigester als Lösungsmittel diente, wurde ganz in der Kälte durchgeführt. Auf Zusatz von Eisessig und Zinkstaub entfärbte sich die anfangs gelbliche Lösung nach einiger Zeit vollständig. *Anilin* war unter diesen Bedingungen auch nicht spurenweise entstanden, während *Benzanilid* leicht nachgewiesen werden konnte.

Läßt man auf eine alkoholische Lösung der Verbindung Natronlauge nur einige Augenblicke einwirken, so erhält man sie beim Verdünnen mit Wasser unverändert zurück. Bei längerem Stehen oder in der Wärme wird der Lactonring aufgespalten; gleichzeitig kann bereits der Benzoessäurerest abgespalten werden. Es hängt daher von den Reaktionsbedingungen ab, ob man das oben beschriebene Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 160° erhält, oder das

*Benzoylphenylhydrazon der 4-Methyl-1-oxyphe-
nylglyoxylsäure-2 (IV)*

oder ein Gemisch von beiden.

Das Benzoylphenylhydrazon der Säure bereitet man daher besser aus seinen Bestandteilen, wobei man genau wie bei der Darstellung des entsprechenden Phenylhydrazons verfährt.

Der Körper bildet kleine, weiße Kryställchen, die

sich nur schwer umkrystallisieren lassen. Das beste Mittel ist Methylalkohol; doch ist es zweckmäßiger, um die großen Verluste beim Umkrystallisieren zu vermeiden, den Körper, falls es überhaupt nötig ist, durch Auflösen in Soda und Fällern durch Säure zu reinigen.

Leicht löslich in warmem Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, Ligroin und Petroläther: Schmelzp. 112° unter Zersetzung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegeleb.

0,1133 g gaben 7,6 cem Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.		
	Ber. für C ₂₂ H ₁₈ O ₄ N ₂	Gef.
N	7,5	7,6

Kocht man den Körper kurze Zeit mit Natronlauge, so wird er zum Hydrazon vom Schmelzp. 160° verseift.

*Phenylhydrazid der Phenylhydrazon-4-methyl-1-oxyphe-
nylglyoxylsäure-2 (VII).*

Mit salzsaurem Phenylhydrazin liefert das Methylketocumaranon nur das beschriebene β -Monophenylhydrazon, auch wenn man es mit einem Überschuß des Salzes in einem passenden Lösungsmittel längere Zeit kocht.

Erhitzt man dagegen eine alkoholische Lösung von 1 Molgew. Diketon und 2 Molgew. freiem Phenylhydrazin $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden, so krystallisieren beim Erkalten weiße Nadeln einer neuen Verbindung aus. Der Körper wurde anfangs auf Grund einer Stickstoffbestimmung, die 16,1 Proz. statt ber. 16,4 Proz. N ergeben hatte, für das Osazon des Diketons gehalten, wenn auch seine nur schwache Färbung verdächtig erschien. Als dann aber das wahre Osazon (vgl. unten) erhalten und die fragliche Substanz näher untersucht wurde, stellte es sich heraus, daß ein Hydrazidhydrazon vorlag.

Erstens ergab sich dies aus der vollständigen Analyse des Körpers.

0,1843 g	gaben 0,4718 CO_2 und 0,0988 H_2O .
0,1142 g	„ 15,9 cem Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{18}ON_4$ (Osazon)	Ber. für $C_{21}H_{20}O_2N_4$ (Hydrazidhydrazon)	Gef.
C	73,7	70,0	69,8
H	5,3	5,6	6,0
N	16,4	15,6	15,9

Zweitens reduzierte die Substanz in der Hitze Fehlingsche Lösung, und beim Ansäuern schied sich das Monophenylhydrazon vom Schmelzp. 148° aus.

In heißer Natronlauge löst sich das Hydrazidhydrazon mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber. Mäßig löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin. Schmelzp. 183° .

4-Methylketocumaranon- α -phenylhydrazon (Va).

Man kann diesen Körper sowohl in essigsaurer, wie in alkalischer Lösung aus äquimolekularen Mengen von Phenyl diazoniumchlorid und Diketon gewinnen.

Im ersteren Falle löst man das Keton in einer reichlichen Menge Eisessig auf, läßt die Diazolösung hinzufließen und fällt das Kuppelungsprodukt durch Abstumpfen der sauren Flüssigkeit mit Natronlauge aus.

Im anderen Falle löst man zweckmäßig das Keton in so viel stark verdünnter Natronlauge auf, daß nach Zusatz des Diazoniumsalzes zunächst alles in Lösung bleibt und fällt dann das Hydrazon aus der roten Flüssigkeit durch verdünnte Essigsäure aus.

Das Rohprodukt sieht braun aus; krystallisiert man aber die Substanz aus viel siedendem Alkohol oder Aceton um, so scheidet sie sich in prächtigen, glänzenden, dünnen, goldgelben Blättchen aus, die konstant bei 224° schmelzen. Der Körper ist in allen gebräuchlichen Mitteln schwer löslich oder fast unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

0,0773 g gaben 7,65 ccm Stickgas bei 23° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N_2$	Gef.
N	11,1	11,2

In genau der gleichen Weise gewinnt man die Verbindung, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Phenyl-diazoniumchlorid in eine dünne alkalische oder essigsäure Lösung des *4-Methyl-1-aceto* (oder *-benzo*)-*2-oxycumarons*¹⁾ einfließen läßt.

Aus einer Lösung von 1 Molgew. Hydrazon und $1\frac{1}{2}$ Molgew. Benzoylchlorid in Pyridin, die 2. Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde bei der Aufarbeitung das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Auch als eine gleiche Mischung 2 Stunden auf 50° erwärmt wurde, trat keine Reaktion ein.

Auch andere Benzoylierungs- und Acetylierungsmethoden lieferten nicht die gewünschten Ester, oder wenigstens nicht in reinem Zustand, doch sind diese Versuche, wie schon in der Einleitung bemerkt, nicht systematisch durchgeführt worden.

*4-Methylketocumaranon-osazon*²⁾ (VI).

Erwärmt man das Hydrazon (224°) $\frac{1}{2}$ Stunde mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu einem Brei gelber Krystalle. Schneller erhält man das gleiche Produkt, wenn man das Hydrazon mit ungefähr der doppelten Menge Phenylhydrazin kurze Zeit kocht, bis die anfangs dunkelbraune Lösung eine helle bräunlichgelbe Farbe angenommen hat. Die Rohprodukte werden mit Methylalkohol gewaschen und 1—2 mal aus Eisessig umkrystallisiert.

Goldgelbe Blättchen, die fast den gleichen Schmelzpunkt haben wie das Monohydrazon, denn sie schmelzen unter Zersetzung bei 223°. Mäßig löslich in Chloroform Benzol und Äther, schwer in kaltem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

¹⁾ Auwers und K. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2197, 2200 (1910).

²⁾ Dieser Körper wurde von Herrn Dr. K. Müller dargestellt und untersucht.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief braunviolett gefärbt.

0,1966 g gaben 28,4 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{18}ON_4$

Gef.

N

16,4

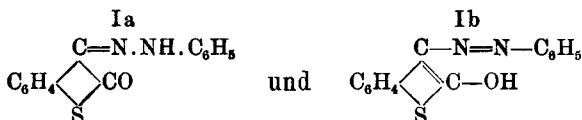
16,4

Von kochender Fehlingscher Lösung wird der Körper nicht verändert.

V. Über Phenylhydrazonderivate des Thionaphthenchinons.

Mitbearbeitet von K. Müller.

Das Kondensationsprodukt von *Thionaphthenchinon* und *Phenylhydrazin* ist bereits von Bezdrik, Friedländer und Koeniger¹⁾ beschrieben, aber nicht näher untersucht worden. Es ist ein orangeroter Körper, der bei 165—166° schmilzt. Von den beiden in Betracht kommenden Formeln



bevorzugen die genannten Autoren die erste.

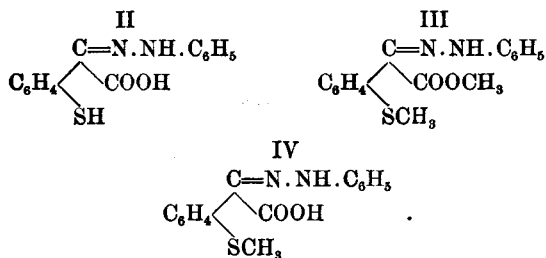
Gegen diese Auffassung könnte angeführt werden, daß die Verbindung nicht imstande ist, mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin zu reagieren, vielmehr bei derartigen Versuchen, auch wenn sie beispielsweise bei 140° angestellt werden, regelmäßig unverändert zurückgewonnen wird. Da indessen auch manche andere Diketone nur Monophenylhydrazone liefern, darf auf diese Indifferenz kein Gewicht gelegt werden.

Für die Formel Ia spricht hingegen das Verhalten des Körpers gegen alkoholisches Alkali. Auf Zusatz von Natronlauge färbt sich die orangegelbe alkoholische

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 229, 236 (1908).

Lösung der Substanz noch tiefer, läßt aber auf Zusatz von Wasser den ursprünglichen Körper wieder ausfallen. Erwärmt man jedoch die alkalische Lösung einige Zeit gelinde, so bleibt sie beim Verdünnen klar, und beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure scheiden sich hellgelbe Flocken einer Substanz aus, die in Soda löslich ist.

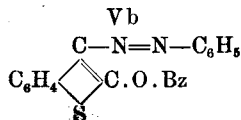
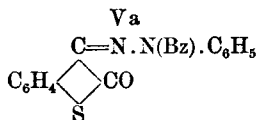
Die Reindarstellung dieser Säure ist nicht gelungen, da sie in weit höherem Maße als das entsprechende Ketocumaranonderivat das Bestreben hat, durch Abspaltung von Wasser wieder in das bicyclische Ausgangsmaterial überzugehen. Man erhielt daher bei allen Versuchen, die Substanz aus heißen Mitteln, wie Eisessig, Alkohol, Benzol und Ligroin, umzukrystallisieren, glatt das Hydrazon vom Schmelzp. 165—156° zurück. Auch beim freiwilligen Verdunsten solcher Lösungen trat zum Teil Wasserabspaltung ein, so daß Gemische entstanden. Indessen zeigte die Analyse eines durch Auflösen in Soda und Wiederausfällen durch Säure gereinigten Produktes, daß in der Tat das *Phenylhydrazon* der *o*-Thiophenylglyoxylsäure (II) vorlag.



Ein weiterer Beweis für die Hydrazonnatur des Körpers (165—166°) liegt darin, daß er bei gleichzeitiger Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl schon in der Kälte glatt in den *Dimethyläther* (III) der eben genannten Säure übergeführt werden kann, aus dem beim Verseifen der *Monomethyläther* (IV) entsteht.

Mehr Schwierigkeiten bereitete die Verbindung, die man aus *Thionaphthenchinon* und *asymm. Benzoylphenyl-*

hydrazin erhält. Der prächtig krystallisierte Körper, der bei 199° schmilzt, ist leuchtend rot gefärbt und sehr leicht verseifbar. Das sind Eigenschaften, die gut mit der Formel Vb vereinbar sind, dagegen der Formel Va

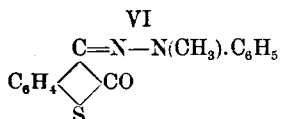


zu widersprechen scheinen, denn die Acylderivate von o-Oxyazokörpern sind vielfach stärker gefärbt als ihre Stammkörper und spalten den Säurerest leicht ab, während Acylierung am Stickstoff eines Phenylhydrazonrestes die Färbung sehr zu schwächen oder ganz aufzuheben pflegt. Beispielsweise ist das Benzoylderivat des dunkelroten o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazons fast farblos, und die der Substanz (Va) entsprechende Verbindung aus der Reihe des Methylketocumaranons ist rein weiß, während die Stammsubstanz lebhaft gelb gefärbt ist (vgl. die vorhergehende Mitteilung).

Indessen liefert der rote Körper (199°) bei der *reduktiven Spaltung* in der Kälte keine Spur von Anilin, sondern in theoretischer Menge *Benzanilid*. Diese Tatsache schließt nach allen Erfahrungen auf diesem Gebiete die Formel Vb aus; die Substanz muß also trotz ihrer leichten Verseifbarkeit und trotz ihrer kräftigen Färbung ein N-Ester sein.

Was den ersten Punkt betrifft, so erscheint er nicht mehr bedenklich, seitdem inzwischen (vgl. die früher erschienene 3. Mitteilung) an einer Reihe von Beispielen nachgewiesen worden ist, daß auch von unzweifelhaften N-Benzoylverbindungen einzelne auffallend leicht den Säurerest verlieren, ohne daß man bis jetzt einen Zusammenhang zwischen dieser Eigentümlichkeit und der Struktur dieser Verbindungen hätte erkennen können.

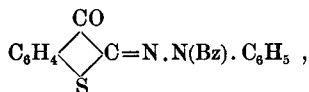
Und was die unerwartet tiefe Färbung anlangt, so kehrt diese Erscheinung bei dem analogen *Methylphenylhydrazon* (VI) — Schmelzp. 98° — wieder, das



aus Thionaphthenchinon und asymm. Methylphenylhydrazin gewonnen wird. Die Verbindung besitzt ein ebenso tiefes, nur stumpferes, Rot wie das Benzoylat, während z. B. das Methylphenylhydrazon des Salicylaldehyds im Gegensatz zu dem gelblich gefärbten nicht-methylierten Hydrazon schneeweiß ist.¹⁾ An der Konstitution jenes roten Methylderivates kann kein Zweifel sein, da bei der reduktiven Spaltung aus ihm kein Anilin, sondern lediglich Methylanilin erhalten wird, und Wanderungen von Alkylen bei derartigen Reduktionsprozessen bisher niemals beobachtet worden sind.

Eine Erklärung für diese von der Regel abweichenden Färbungsverhältnisse bietet vielleicht folgende Erwägung:

Man kennt bereits eine ziemliche Anzahl von Verbindungen mit einer Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung, die in verschiedenfarbigen Modifikationen auftreten können. In der Regel handelt es sich dabei um Derivate des Phenylhydrazins, doch kommt die Erscheinung auch bei Anilen vor, wie in neuerer Zeit namentlich die Untersuchungen von Anselmino²⁾ und von Manchot und Furlong³⁾ gezeigt haben. Unter den Hydrazonderivaten des Thionaphthenchinons findet man nun gleichfalls häufig verschieden gefärbte Isomere. So wurden beispielsweise alle Benzoylphenylhydrazone der allgemeinen Form



¹⁾ Bei einer Reihe anderer Phenylhydrazone besteht zwischen der Farbe der methylierten und der nichtmethylierten Verbindungen kein merklicher Unterschied.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3989 (1905); **40**, 3465 (1907).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3030, 4383 (1909).

soweit sie bis jetzt daraufhin untersucht worden sind, in einer heller und einer tiefer gefärbten Modifikation erhalten, die auch verschiedene Schmelzpunkte besitzen (vgl. unten). Da Strukturverschiedenheit der Isomeren nach den angestellten Versuchen ausgeschlossen erscheint, bleibt auf dem Boden der geltenden Valenzlehre nur die Annahme von Stereoisomerie übrig, um die Erscheinungen zu erklären, wie man dies auch in den meisten der früher untersuchten Fälle getan hat.¹⁾

Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß *alle* Hydrazonderivate des Thionaphthenchinons und seiner Homologen in zwei stereoisomeren, durch ungleiche Färbung unterschiedenen Formen auftreten können, deren relative Beständigkeit zum Teil von den vorhandenen Substituenten abhängen wird. Danach würde es nicht ausgeschlossen sein, daß z. B. vom β -Phenylhydrazon des Thionaphthenchinons die heller gefärbte Modifikation die beständigere ist, während umgekehrt sein N-Benzoylat unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen in die tiefer gefärbte Form übergeht und infolgedessen die Stammsubstanz an Intensität der Farbe übertrifft.

Zugunsten dieser Anschauung kann, allerdings mit Vorbehalt, noch folgendes angeführt werden:

Bei einem Versuch, das oben erwähnte β -Methylphenylhydrazon des Thionaphthenchinons durch Erhitzen mit überschüssigem asymm. Methylphenylhydrazin in ein Osazon zu verwandeln, entstand ein schwefelgelb gefärbter Körper vom Schmelzp. 122—123°, der nach einer Schwefelbestimmung isomer mit dem dunkelrot gefärbten Ausgangsmaterial zu sein scheint. Mangel an Material haben vorläufig die vollständige Analyse und nähere Untersuchung der Substanz verhindert; nur wurde festgestellt, daß die Verbindung bei der Reduktion kein Anilin liefert, bei ihrer Bildung also anscheinend keine Wanderung des Methyls stattgefunden hat. Sollten

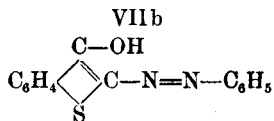
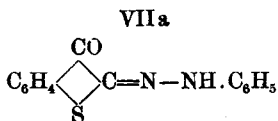
¹⁾ Bei den isomeren *α -Isatinanilen* ist nach Pummerer (Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 338 [1911]) die Annahme von Desmotropie möglich.

spätere Versuche ergeben, daß der rote und der gelbe Körper Stereoisomere sind, so würde dies die oben gegebene Erklärung der roten Farbe des Benzoylsatz wesentlich stützen.

Analoge Umlagerungsversuche sind bei der Benzoylverbindung leider nicht möglich, da sie ihren Säurerest zu leicht abspaltet.

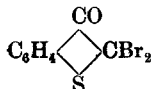
Da die Stammsubstanz, das Hydrazon vom Schmelzpunkt 165—166°, als orangerote Substanz ihrer Färbung nach zwischen ihren dunkelroten und schwefelgelben Derivaten steht, könnte in ihr eine Mischform ihrer beiden stereoisomeren Modifikationen vorliegen; immer vorausgesetzt, daß die gelbe Substanz (122—123°) tatsächlich ein einfaches Methylphenylhydrazon von ihr ist. Ob sich hierüber etwa durch Untersuchung der Absorptionsspektren aller dieser Substanzen etwas feststellen ließe, muß einstweilen dahingestellt bleiben.

Durch Verkuppelung von Phenyldiazoniumsalzen mit einer alkalischen Lösung von Oxythionaphthencarbonsäure erhielt Friedländer¹⁾ einen orangegelben, alkalilöslichen Körper vom Schmelzp. 191—192°, den er als o-Oxyazokörper von der Formel VIIb



auffaßte.

Wir haben die Substanz sowohl auf dem angegebenen Wege, als auch durch Kondensation des Bromids

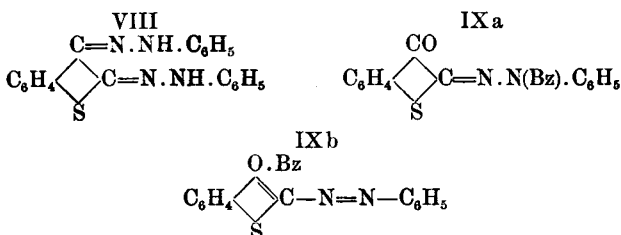


mit Phenylhydrazin in schimmernden rotbraunen Krystallen erhalten, die konstant bei 194° schmolzen.²⁾

¹⁾ Monatshefte 30, 347 ff. (1909).

²⁾ Ein auf andere Weise dargestelltes Präparat war ziegelrot gefärbt.

Da sich das analoge Methylcumaranonderivat als *Phenylhydrazon* erwiesen hatte, war das gleiche für die Schwefelverbindung zu vermuten. Dem entspricht die Tatsache, daß der Körper bei Wasserbadtemperatur durch Phenylhydrazin quantitativ in das *Osazon* VIII



(Schmelzp. 199—200°) verwandelt wird.

Noch beweisender war sein Verhalten bei der *Benzoylierung*. Behandelt man die Verbindung in Gegenwart von Natronlauge oder in Pyridin mit Benzoylchlorid, so erhält man bei vorsichtigem Arbeiten regelmäßig ein Gemisch roter und gelber Krystalle, denen häufig noch unangegriffenes oder zurückgebildetes Ausgangsmaterial beigemischt ist. Die Vermutung, es könne bei den beiden verschiedengefärbten Substanzen eine Strukturisomerie im Sinne der Formeln IXa und IXb vorliegen, wurde durch die Untersuchung nicht bestätigt, denn beide Modifikationen des *Benzoylats* geben bei der reduktiven Spaltung nicht die geringste Menge *Anilin*, sondern in theoretischer Ausbeute *Benzanilid*. Beide sind demnach *Hydrazonderivate* und entsprechen der Formel IXa. Daraus folgt weiter, zumal wenn man die Bildungsweisen der Substanzen berücksichtigt, mit Sicherheit, daß auch ihr Stammkörper ein *Phenylhydrazon* ist, dem die Formel VIIa zuzuerteilen ist.

Von den beiden Formen der Benzoylverbindungen schmilzt die *rote* bei 141°, die *gelbe* bei 156°. Die rote Modifikation ist die labilere. Sie ist das primäre Reaktionsprodukt bei der Benzoylierung, denn je sorgfältiger man umlagernde Einflüsse bei der Darstellung des Benzoylats

auszuschalten sucht, um so mehr überwiegt in dem Reaktionsgemisch die labile rote Form. Bei Versuchen in kleinstem Maßstabe trat sie mitunter fast ausschließlich auf. Beim Kochen mit Alkohol, oder noch besser mit Eisessig, geht sie, je nach der Dauer des Erhitzens ganz oder teilweise, in die gelbe Form über. Erhitzt man das rote Benzoylat in trockenem Zustand, so schmilzt es zunächst bei 141° mit roter Farbe zusammen, die Schmelze erstarrt jedoch alsbald wieder, wird gelb und schmilzt nunmehr bei 156° . Daß die Verschiedenheit der Modifikationen nicht etwa durch einen Gehalt an Krystallisationsmittel bedingt ist, wurde besonders festgestellt.

Die Farbe der Stammsubstanz, des α -Phenylhydrazons (194°), scheint zwischen der ihrer Benzoylate zu liegen, solange man Krystalle der Präparate miteinander vergleicht. In Pulverform sieht dagegen das freie Hydrazon dunkler als jene beiden aus.

Ähnliche Erscheinungen wurden bei dem *Benzoyl-derivat* des entsprechenden β -Thionaphthenchinon-*p*-nitrophenylhydrazons¹⁾ beobachtet. Die eine Form dieser Substanz krystallisiert in rein gelben, quadratischen Blättchen, die andere in haarfeinen, gekrümmten gelbroten oder bräunlichen Nadeln. Aus Gemischen kann man die gelbe Modifikation mit Hilfe von Benzol und Ligroin isolieren. Sie schmilzt bei etwa 190° und wird durch Kochen mit Eisessig in die gelbrote Form umgewandelt. Deren Schmelzpunkt scheint bei etwa 200° zu liegen. Diese Angaben sind jedoch unsicher, da diese Versuche nur beiläufig mit kleinen Substanzmengen angestellt wurden.

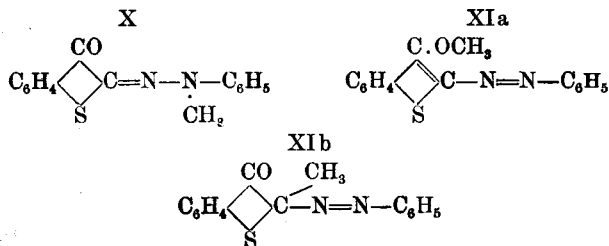
Während die Benzoylierung des Körpers vom Schmelzp. 194° nach den oben gegebenen Darlegungen eindeutig verläuft, ist dies bei der *Methylierung* nicht der Fall, denn bei diesem Prozeß entstehen nebeneinander

¹⁾ Friedländer, Monatshefte 30, 354 (1909).

zwei *strukturisomere* Äther. Es entspricht dies ganz den Beobachtungen, die bei analogen Untersuchungen im hiesigen Institut gemacht worden sind ¹⁾; man kann daher in der Regel aus der Konstitution eines Alkylierungsproduktes nicht einmal einen Rückschluß auf die Struktur des Salzes, aus dem es entstanden ist, ziehen und noch viel weniger auf die Natur der Stammsubstanz, während Acylierungsprozesse für die Konstitutionsermittlung weit brauchbarer sind.

Im vorliegenden Fall besitzen die beiden *Methyläther* zufällig genau den gleichen Schmelzp. 133—134°, was die Erkennung der Verhältnisse anfangs erschwerte. Sie entstehen, soweit unsere Versuche reichen, regelmäßig nebeneinander, mag man das Hydrazon mit Alkali und Dimethylsulfat oder mit Alkali und Jodmethyl unter wechselnden Versuchsbedingungen behandeln.

Die eine Substanz, die stets rot — orangerot oder braunrot — gefärbt ist, liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig kein Anilin und stellt daher zweifellos den *N-Äther* von der Formel X dar. Dies wird auch durch

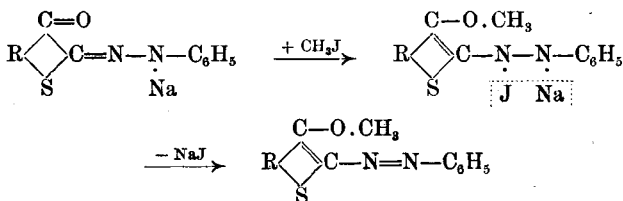


die Synthese des Körpers aus 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen und asym. Methylphenylhydrazin bewiesen.

Die zweite Verbindung, die in der Regel goldgelb gefärbt ist, jedoch gelegentlich auch in dunkelroten Krystallen erhalten wurde, ist jedenfalls ein *Azokörper*, da bei der reduktiven Spaltung Anilin in reichlicher Menge gebildet wird. Ob in ihm das Methyl am Sauer-

¹⁾ Vgl. z. B. diese *Annalen* 378, 218 ff. (1910).

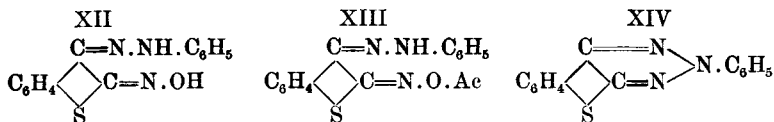
stoff (XIa) oder am Kohlenstoff (XIb) haftet, bleibt zunächst fraglich, da der Körper bisher nur in geringer Menge erhalten wurde und daher noch nicht näher untersucht werden konnte. Immerhin spricht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Substanz ein *O*-Äther ist; seine Bildung könnte sich nach dem Schema



vollzogen haben

Eine Umwandlung des einen Isomeren in das andere konnte bisher nicht beobachtet werden.

Im Anschluß an die Untersuchung der beiden Thionaphthenchinonhydrazone wurden noch einige Versuche mit dem bereits bekannten *Hydrazonoxim* XII angestellt,



das aus dem α -Oxim des Chinons und Phenylhydrazin leicht entsteht, während es auf dem umgekehrten Wege, d. h. durch Oximierung des β -Phenylhydrazons nicht gewonnen werden konnte. Übrigens läßt sich auch das α -Phenylhydrazon nach den gewöhnlichen Methoden weder in ein Oxim, noch in ein Semicarbazon verwandeln.

Durch siedendes Phenylhydrazin wird das Hydrazonoxim in das Osazon vom Schmelzp. 199—200° übergeführt.

Die Versuche über *Acetylierung* und *Benzoylierung* des Hydrazonoxims, bei denen Monoderivate vom Typus XIII gebildet wurden, boten nichts Bemerkenswerthes. Erwähnung verdient nur die Tatsache, daß diese Acetylverbindungen bei der Verseifung durch alkalische Mittel

mit der gleichen Leichtigkeit in ein *Osotriazol* — Formel XIV — übergehen, wie nach v. Pechmanns¹⁾ Beobachtungen die analogen Derivate der einfachen acyclischen Hydrazonoxime.

Experimentelles.

Thionaphthenchinon- β -phenylhydrazon (Ia) und seine Aufspaltungsprodukte.

Freies und salzsaures Phenylhydrazin verwandeln in essigsaurer Lösung das Thionaphthenchinon²⁾ mit gleicher Leichtigkeit in dessen orangerot gefärbtes β -Phenylhydrazon (Ia) vom Schmelzp. 165—166°. Die Lösung dieses Körpers in konz. Schwefelsäure ist bräunlichrot gefärbt.

Versuche, die zweite Carbonylgruppe in Reaktion zu bringen, blieben erfolglos. Beispielsweise wurde das Hydrazon einen Tag lang in alkoholischer Lösung mit überschüssigem freiem Phenylhydrazin oder freiem Hydroxylamin gekocht, ohne angegriffen zu werden. Ebenso blieb der Körper unverändert, als er ohne Verdünnungsmittel mit Phenylhydrazin auf 100°, 120° und 140° erhitzt wurde.

Auch siedendes Essigsäureanhydrid wirkte auf das Hydrazon nicht ein.

Digiert man die alkoholisch-alkalische Lösung des Hydrazons einige Zeit bei gelinder Wärme, oder fügt man zu einer alkalischen Lösung des Diketons Phenylhydrazin, so scheidet sich bei vorsichtigem Ansäuern in der Kälte ein amorphes Produkt aus, das zum größten Teil aus dem Phenylhydrazon der *o*-Thiophenylglyoxylsäure (II) besteht. Daß die Verbindung sehr zur Wasserabspaltung neigt, wurde schon in der Einleitung ausgeführt.

¹⁾ Diese Annalen 262, 265 (1891).

²⁾ Das Chinon wurde in der Regel nach dem von Friedländer und seinen Mitarbeitern angegebenen Verfahren (Ber. d. d. chem. Ges. 41, 230ff. [1908]) dargestellt.

Zur Analyse wurde ein Präparat durch Verreiben mit Sodalösung von etwas beigemengtem Hydrazon (165° bis 166°) befreit und dann unter Kühlung durch verdünnte Essigsäure wieder ausgefällt. Das Produkt, das völlig sodalöslich war, schmolz unscharf bei $80-86^{\circ}$ und wurde über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1534 g gaben 0,1366 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₂ S	Gef.
S	11,8	12,2

Beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig verwandelte sich die Säure glatt in ihr Lacton vom Schmelzpunkt $165-166^{\circ}$.

Bei einem anderen Versuch gab man das Hydrazonlacton zu einer Auflösung von Natrium in Methylalkohol, fügte überschüssiges Jodmethyl hinzu und ließ das Ganze eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Die anfangs orangegelbe Lösung war hellgelb geworden und hinterließ beim Eindunsten neben Jodnatrium gleichfalls hellgelbe Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein waren.

Blaßgelbe, flache Nadelchen aus Alkohol oder Ligroin. Schwer löslich in diesen beiden Mitteln, ziemlich leicht in Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Schmelzpunkt $107,5^{\circ}$.

0,2682 g gaben 22,0 cem Stickgas bei 16° und 764 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N ₂ S	Gef.
N	9,3	9,6

Der Körper stellt den *Dimethyläther* der *Phenylhydrazon-o-thiophenylglyoxylsäure* (III) dar. Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge wird das eine Methyl leicht abgespalten und beim Ansäuern scheidet sich der *Monomethyläther* (IV) aus.

Schwefelgelbe, sehr kleine Kryställchen aus Alkohol, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen.

*Thionaphthenchinon- β -benzoylphenylhydrazon*¹⁾ (Va).

Der Körper scheidet sich in lebhaft glänzenden, tiefrot gefärbten, flachen Nadeln aus, wenn man äquimolare Mengen von Thionaphthenchinon und salzsaurem asymmetrischem Benzoylphenylhydrazin in heißer alkoholischer Lösung zusammengibt und die Flüssigkeit dann erkalten läßt. Das Produkt ist ohne weiteres rein, denn es schmilzt bei 199° und ändert seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren nicht. Von allen gebräuchlichen Mitteln wird die Substanz sehr schwer aufgenommen. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit brauner Farbe.

0,2434 g gaben 0,6295 CO₂, 0,0827 H₂O und 0,1528 BaSO₄.

0,1000 g „ 7,35 ccm Stickgas bei 21° und 755 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₄ O ₂ N ₂ S	Gef.
C	70,4	70,5
H	3,9	3,8
N	7,8	8,3
S	8,9	8,6

Gegen verseifende Mittel aller Art ist der Körper recht empfindlich, denn er gibt sein Benzoyl nicht nur bei der Behandlung mit alkoholischen Laugen ab, sondern auch dann, wenn man seine Lösung in Eisessig mit wenigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und kurze Zeit stehen läßt, oder wenn man ihn etwa $\frac{1}{4}$ Stunde mit Eisessig kocht. In allen Fällen entsteht dabei das Hydrazon vom Schmelzp. 165—166°. Kochenden Alkohol verträgt die Substanz; erhitzt man sie aber mit diesem Mittel zwei Stunden im Rohr auf 150°, so findet auch glatte Verseifung statt.

Zur *reduktiven Spaltung* schlämmte man das Benzoylat in Essigester auf und versetzte das Gemisch unter Umschütteln in der Kälte abwechselnd mit etwas Zinkstaub und einigen Tropfen Eisessig. Die Flüssigkeit färbte sich zunächst violett, dann rot und wurde schließlich fast farblos. Aus dem Filtrat vom Zinkschlamm, das

¹⁾ Dieser Körper ist von Hrn. R. Apitz dargestellt und untersucht worden.

mit Soda abgestumpft wurde, ging mit Wasserdampf nicht die geringste Menge Anilin über; dagegen krystallisierte aus der im Kolben zurückgebliebenen Flüssigkeit *Benzanilid* in reichlicher Menge aus.

Thionaphthenchinon-β-methylphenylhydrazon (VI).

Man erhält diese Verbindung leicht durch kurzes Kochen äquimolekularer Mengen von Chinon und freiem oder salzsaurem asym. Methylphenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig. War die Lösung genügend konzentriert, so erstarrt das Ganze beim Abkühlen zu einem Brei dicht verfilzter rotbrauner Nadeln, die höchstens noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert zu werden brauchen.

Dunkelrote, mattglänzende Nadeln vom Schmelzp. 98° bis 99° . Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure besitzt eine tiefe, reine Malvenfarbe.

0,1772 g gaben 0,1580 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$	Gef.
S	11,9	12,1

Eine Probe der Substanz wurde mit alkoholischer Natronlauge erwärmt, bis keine weitere Aufhellung der anfangs dunkelroten Flüssigkeit eintrat. Nach dem Verdunsten blieb ein gelbroter Rückstand, der sich leicht in Wasser löste. Auf Zusatz von Essigsäure schieden sich amorphe, gelbe Flocken einer *Säure* ab, die nicht umkrystallisiert werden konnte. Erhitzte man diese Substanz mit Eisessig, so verwandelte sie sich in ein dunkelbraunes Harz, das unlöslich in Alkalien war.

Bei einem Versuch, ein *Dimethylosazon* des Thionaphthenchinons zu gewinnen, wurde der Körper vom Schmelzpunkt $98-99^{\circ}$ 7 Stunden mit überschüssigem asym. Methylphenylhydrazin auf 140° erhitzt. Aus dem schmierigen Reaktionsprodukt konnte mit Hilfe von Methylalkohol ein fester, gelber Körper isoliert werden,

der unscharf bei 120° schmolz. Eine Wiederholung des Versuches, bei der das Gemisch nur 4 Stunden auf 130° erhitzt wurde, lieferte eine Schmelze, die beim Verdunsten ihrer methyllalkoholischen Lösung eine krystallinische Substanz hinterließ, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden konnte und identisch mit dem ersten Produkt war.

Kleine, derbe, schwefelgelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzp. $122-123^{\circ}$. In den gebräuchlichen organischen Mitteln leicht löslich.

0,1111 g gaben 0,0974 BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$

Gef.

S

11,9

12,1

Die nähere Untersuchung des Körpers, in dem vielleicht ein stereoisomeres β -Methylphenylhydrazon vorliegt, steht noch aus; nur wurde festgestellt, daß er bei der Behandlung mit Zink und Essigsäure ebensowenig Anilin liefert, wie der rote Körper, aus dem er entsteht.

Thionaphthenchinon- α -phenylhydrazon (VIIa).

Die Darstellung des Körpers aus Oxythionaphthen oder dessen Carbonsäure und diazotiertem Anilin ist bereits von Friedländer (a. a. O.) beschrieben worden.

Bei unseren Versuchen schmolzen die Rohprodukte nach dem Auskochen mit etwas Alkohol bei etwa 188° bis 192° und waren für die weitere Verarbeitung rein genug. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Eisessig erhält man flache, glasglänzende, rotbraune Prismen, die konstant bei 194° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot gefärbt.

Fügt man Phenylhydrazin zu einer alkoholischen Lösung des 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthens, so findet unter starker Erwärmung und lebhafter Gasentwicklung eine Reaktion statt, bei der neben einem hochschmelzenden rotbraunen Kondensationsprodukt eine kleine Menge des Hydrazons (194°) entsteht. Etwas besser sind die Ausbeuten, wenn man die Komponenten in Chloroform unter Kühlung aufeinander einwirken läßt.

Thionaphthenchinonosazon (VIII).

Dieser Körper entsteht regelmäßig, wenn das α -Phenylhydrazon mit Phenylhydrazin auf höhere Temperatur erhitzt wird. Am raschesten erhält man die Substanz, wenn man das Hydrazon mit der 2—3fachen Menge Phenylhydrazin einige Minuten kocht und die beim Erkalten ausgeschiedenen braunen Krystalle erst aus Eisessig und dann aus Benzol umkrystallisiert.

Für die Darstellung größerer Mengen eignet sich dieses Verfahren aber nicht, da bei längerem Erhitzen die Reaktion weiter geht und daher leicht unreine Produkte entstehen. Erwärmt man dagegen das Gemisch von Hydrazon und Phenylhydrazin einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man quantitative Ausbeuten an Osazon, das höchstens noch einmal aus Benzol umkrystallisiert zu werden braucht.

Dünne, orangegelbe Nadelchen vom Schmelzp. 199° bis 200°. Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in Äther, leicht in Chloroform. Bei längerem Erhitzen mit Eisessig wird der Körper zersetzt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunviolett gefärbt.

0,1512 g gaben 22,8 ccm Stickgas bei 24° und 732 mm Druck.
0,1028 g „ 0,0694 BaSO₄.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₆ N ₄ S	Gef.
N	9,3	9,3
S	16,3	16,2

*Thionaphthenchinon- α -benzoylphenylhydrazon*¹⁾ (IXa).

Als Beispiele für die Benzoylierung des α -Hydrazons und die Reindarstellung der beiden Modifikationen des Benzoylats mögen folgende Versuche dienen:

10 g Hydrazon, das mit wenig Alkohol verrieben war, 20 g Benzoylchlorid und 200 ccm 9prozentige Natronlauge wurden zusammen geschüttelt, bis das Reaktionsprodukt

¹⁾ Die ersten Versuche mit dieser Substanz wurden von Hrn. Apitz angestellt.

sich in Klumpen zusammengeballt hatte und die Flüssigkeit nur noch hellrot gefärbt war. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schied sich ein Gemisch von gelben Nadeln und roten Rhomben aus. Durch Schütteln mit Eisessig und gelindes Erwärmen konnten überwiegend die gelben Nadeln zum Verschwinden gebracht werden, doch war die Trennung unvollkommen und verlustreich. Es wurde daher die ganze Masse in heißem Eisessig gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt; beim Erkalten schieden sich nur noch gelbe Nadeln aus, die konstant bei 156° schmolzen.

Bei einem analogen Versuch wendete man nur 0,5 g Hydrazon an und führte die Reaktion möglichst rasch durch. Das auf Ton gestrichene Rohprodukt bestand, wie die Prüfung unter dem Mikroskop ergab, in diesem Falle fast ausschließlich aus derben, rubinroten Krystallen, denen nur sehr wenige gelbe Nadeln beigemischt waren. Als dieses Produkt aus Eisessig umkrystallisiert wurde, schieden sich zunächst an den Wänden des Gefäßes rote Krystalle ab, dann aber erstarrte die ganze Masse zu einem Brei langer, gelber Nadeln.

Die Benzoylierung in Pyridin gelang gut nur dann, wenn ein verhältnismäßig großer Überschuß von Benzoylchlorid angewendet wurde. Beispielsweise versetzte man eine Lösung von Hydrazon (1 Molgew.) in der 8 fachen Menge Pyridin mit der 5 fachen molekularen Menge Benzoylchlorid, ließ das Gemisch 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und goß dann in 5 prozentige Schwefelsäure. Die ausgeschiedene feste Substanz nahm man in Äther auf, schüttelte die Lösung zweimal mit verdünnter Schwefelsäure und einmal mit 3 prozentiger Natronlauge durch, verdampfte den Äther und vertrieb den Rückstand mit wenig Methylalkohol. Der Schmelzpunkt des krystallinen, orangefarbenen Produktes lag bei $136\text{--}140^{\circ}$; einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte rote Krystalle, die scharf bei 141° schmolzen. Den gleichen Schmelzpunkt zeigten auch die kurzen, derben karmoisin-

roten Krystalle, die man erhielt, als man die Substanz aus Eisessig umkrystallisierte. Dagegen schieden sich beim zweiten Umkrystallisieren aus dem gleichen Mittel ganz überwiegend gelbe Nadeln ab, auf denen vereinzelt kleine rotgelbe Krystalle saßen. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig lieferte dann die reine gelbe Modifikation vom Schmelzp. 156°

Ähnlich verliefen andere Versuche, bei denen die Aufarbeitung etwas abgeändert wurde.

Die *Modifikation vom Schmelzp. 141°* bildet rubinrote Rhomben oder karmoisinrote zugespitzte Prismen mit bläulichem Oberflächenschimmer. In der Kälte ist sie in Alkohol, Eisessig und Ligroin schwer löslich, in der Hitze mäßig leicht; von Äther, Benzol und namentlich Chloroform wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Die Lösungen in diesen Mitteln sind orangegelb gefärbt; in konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit kirschroter Farbe.

Bei 6 stündigem Erhitzen auf 100° änderte sich das Gewicht des Körpers nicht.

Die *Modifikation vom Schmelzp. 156°* krystallisiert in derben, glasglänzenden, orangegelben Prismen und besitzt im allgemeinen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Ihre Lösungen in den üblichen Mitteln sind schwefelgelb gefärbt; die schwefelsaure Lösung sieht braun aus. Bei zweistündigem Erwärmen auf 125° verlor die Substanz mit nicht an Gewicht.

0,1974 g gaben 0,5086 CO_2 , 0,0668 H_2O und 0,1282 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	Gef.
C	70,4	70,3
H	3,9	3,8
S	8,9	8,9

Von alkoholischer Lauge werden beide Modifikationen schon in der Kälte rasch zum Hydrazon (194°) verseift.

Die *reduktive Spaltung* durch Zinkstaub und Eisessig ist sowohl mit den beiden reinen Isomeren, wie mit Mischpräparaten wiederholt durchgeführt worden, meist

bei gewöhnlicher Temperatur; in einem Falle unter starker Kühlung, so daß die Temperatur im Innern der Flüssigkeit nicht über -5° stieg. Während der Reduktion färbte sich die Lösung tief grün, später, nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Zinks, ging die Farbe in blauviolett über. Bei keinem der zahlreichen Versuche konnte das Auftreten von Anilin nachgewiesen werden, dagegen wurden bei einem nach Möglichkeit quantitativ aufgearbeiteten Versuch aus 2 g Benzoylat 0,9 g reines *Benzanilid*, statt ber. 1.07 g, erhalten.

Thionaphthenchinon- α -methylphenylhydrazon (X) und *Methyläther des α -Benzolazo- β -oxy-thionaphthens* (XIa). (?)

Zur Umsetzung des Körpers (194°) mit *Dimethylsulfat* schüttelte man entweder eine Lösung des Hydrazons in verdünnter Natronlauge mit überschüssigem Dimethylsulfat, oder man ließ umgekehrt zu einer Auflösung des Hydrazons in dem Sulfat unter Erwärmen auf dem Wasserbade die auf das Sulfat berechnete Menge 50 prozentiger Kalilauge langsam zutropfen. Die Ausbeuten waren in jedem Falle sehr mäßig, was allerdings zum Teil daran liegen mag, daß zur Zeit, als diese Versuche angestellt wurden, noch keine passende Methode für die Trennung der beiden Isomeren gefunden worden war.

Bei allen späteren Versuchen wurden Gemische von Hydrazon (10 Tle.), Jodmethyl (20 Tle.) und Natrium (1 Tl.) in Methylalkohol bis zur neutralen Reaktion gekocht. Nach dem Verjagen des Alkohols entfernte man zunächst durch verdünntes Alkali etwa noch vorhandenes Ausgangsmaterial und schüttelte dann das Gemisch der beiden Methylierungsprodukte mit kaltem Äther, in dem sich das O-Derivat ziemlich leicht, das N-Isomere dagegen sehr schwer löst. Die ungelöste Substanz konnte durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol leicht auf den konstanten Schmelzpunkt $133-134^{\circ}$ gebracht werden, ebenso der Verdunstungsrückstand aus der ätherischen Lösung, der zweckmäßig aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

Ein Gemisch beider Substanzen zu etwa gleichen Teilen schmolz bei 110°.

Der *N-Äther* krystallisiert aus Alkohol und anderen Mitteln in langen, roten, glasglänzenden, flachen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlich-orangegelb gefärbt.

0,1274 g gaben 12,0 ccm Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.

0,2012 g „ 0,1766 BaSO₄.

Ber. für C ₁₅ H ₁₂ ON ₂ S		Gef.
N	10,5	10,6
S	11,9	12,1

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig färbte sich die Lösung erst tief blau, dann grün. Als nach der Neutralisation mit Soda Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet wurde, erhielt man ein Destillat, das durch Chlorkalk nicht violett, sondern schwach grünlich gefärbt wurde; ein Zeichen dafür, daß es kein Anilin, sondern *Methylanilin* enthielt.

Als man eine Lösung äquimolekularer Mengen von 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen und asymmetrischem Methylphenylhydrazin in Chloroform verdunsten ließ, hinterblieb ein dunkelbrauner Rückstand, der 1/2 Stunde mit Tierkohle und Alkohol gekocht und dann noch dreimal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen langen, roten Nadeln erwiesen sich als identisch mit dem eben beschriebenen Körper.

Der *O-Äther* (?) scheidet sich aus den meisten Mitteln in rosettenförmig angeordneten, orangegelben Blättchen aus, doch kann er auch lange, zugespitzte, karmoisinrote Nadeln (aus Eisessig) bilden. Die Löslichkeitsverhältnisse sind, mit Ausnahme der größeren Löslichkeit in Äther, ähnlich wie bei dem Isomeren. Von konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit braunroter Farbe aufgenommen, dagegen sind ihre Lösungen in anderen Mitteln nur goldgelb gefärbt, während die des *N-Äthers* schon

bei mäßiger Konzentration eine orangerote Farbe besitzen.

0,1512 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.

0,1480 g „ 0,1312 BaSO₄.

Ber. für C₁₅H₁₂ON₂S

Gef.

N 10,5

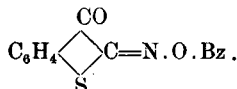
11,0

S 11,9

12,2

Bei der in üblicher Weise durchgeführten Spaltung wurde ein stark *anilinhaltiges* Destillat erhalten.

Benzoat des α-Thionaphthenchinonoxims,



Die nach den Angaben von Friedländer¹⁾ dargestellten Präparate des freien *Oxims* enthalten, wenn man sie aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, Krystallwasser, worauf auch die von Friedländer angeführte Stickstoffbestimmung hindeutet. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade schmilzt die Substanz bei 170—171°. (Friedländer: etwa 172°.)

Benzoyliert man die Verbindung nach Schotten-Baumann, so sind die Ausbeuten infolge partieller Rückzersetzung des Reaktionsproduktes nur mäßig, wogegen man das *Benzoat* nach der Pyridinmethode ohne Schwierigkeit erhält.

Die Verbindung schmilzt fast bei derselben Temperatur wie das Oxim, nämlich bei 170°²⁾ und krystallisiert aus Benzol in schwefelgelben, glänzenden Platten, die auf dem Wasserbade rasch verwitern und zu einem leuchtend grünstichig gelben Pulver zerfallen. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

0,2134 g gaben 0,1808 BaSO₄.

Ber. für C₁₅H₉O₃NS

Gef.

S

11,3

11,6

¹⁾ Bezdrík, Friedländer und Koeniger, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 238 (1908).

²⁾ Das Acetat schmilzt nach Friedländer bei 174°.

Wie das Acetat, wird auch die Benzoylverbindung bei der Verseifung durch Natronlauge in *Thiosalicylsäure* verwandelt.¹⁾

Als 1 g Benzoat, 0,5 g Phenylhydrazin und 0,5 g Eisessig in heißer alkoholischer Lösung zusammengegeben wurden, schieden sich ziegelrote Nadeln aus, die sich als das α -Phenylhydrazon des Thionaphthenchinons (VIIa) erwiesen. Der benzoylierte Oximidorest war also unter diesen Bedingungen glatt verdrängt worden.

*Thionaphthenchinon- α -oxim- β -phenylhydrazon (XII)
und Derivate.*

Nach den Angaben des D.R.P. Nr. 213458 krystallisiert das in der Überschrift genannte Hydrazonoxim aus hochsiedendem Ligroin in braungelben Prismen vom Schmelzp. 154°. Unser Präparat, das durch $\frac{1}{2}$ stündige Digestion von Thionaphthenchinonoxim und Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbade gewonnen worden war, stellte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol seidenglänzende, goldgelbe, verfilzte Nadelchen dar und schmolz unter Zersetzung bei 172°. Ein Gemisch von Oxim und Hydrazonoxim schmolz zwischen 134° und 150° allmählich zusammen.

Das Hydrazonoxim kann stundenlang mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; kocht man aber die Mischung 5 Minuten, so bildet sich das *Osazon* vom Schmelzp. 199—200° (VIII).

Die *Acetylierung* des Hydrazonoxims verläuft in Pyridin rasch und glatt, denn wenn man gleiche Gewichtsteile Hydrazonoxim und Acetylchlorid in der etwa 6 fachen Menge Pyridin auflöst, scheidet sich das *O-Acetat* (XIII) schon nach kurzer Zeit in Krystallen ab, die man aus Benzol umkrystallisieren kann.

Derbe, glänzende, goldgelbe Prismen. Ziemlich leicht

¹⁾ Vgl. Friedländer, a. a. O. S. 241.

löslich in Chloroform, mäßig in Äther, schwer in Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin. Schmelzp. 156—157°.

0,2298 g gaben 27,8 ccm Stickgas bei 16° und 764 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_2N_3S$		Gef.
N	13,5	14,1

Das entsprechende *O*-Benzoat wird in analoger Weise gewonnen. Das Gemisch von Pyridin, Hydrazonoxim und Benzoylchlorid gesteht zu einem Brei goldgelber, verfilzter Nadelchen, die nach dem Waschen mit Methylalkohol etwas über 140° zu schmelzen pflegen.

Der Körper wurde mehrfach aus Ligroin mit und ohne Zusatz von Benzol umkrystallisiert, doch gelang es nicht, ein Präparat von gleichbleibendem Schmelzpunkt zu gewinnen, denn die aufeinander folgenden Krystallisationen eines und desselben Präparats schmolzen beispielsweise bei 141°, 157°, 140—142° usw. Vielleicht beruhen diese Schwankungen darauf, daß bei wiederholtem Umkrystallisieren ein wenig von der Substanz bereits in das *Osotriazol* (vgl. unten) übergeht, doch ist dies nicht näher untersucht worden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung scheint in der Nähe von 160° zu liegen. Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind ähnlich wie die des Acetats.

0,2178 g gaben 22,0 ccm Stickgas bei 19° und 763 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{15}O_2N_3S$		Gef.
N	11,3	11,6

Phenylosotriazol des Thionaphthens (XIV).

Fügt man zu einer kalten oder heißen alkoholischen Lösung des *O*-Acetats oder *O*-Benzoats Natronlauge, so wird die anfangs gelbe Flüssigkeit alsbald farblos; gleichzeitig scheiden sich weiße Nadeln des reinen *Osotriazols* ab. Man erhält daher jene Acylverbindungen nach der Schotten-Baumannschen Methode nur, wenn man in der Kälte arbeitet und jeden größeren Überschuß von Alkali vermeidet.

Auch beim Erhitzen der Acylderivate mit Eisessig oder ähnlichen Mitteln bildet sich das *Osotriazol*, doch

sind die auf diesem Wege erhaltenen Präparate meist durch Verunreinigungen dunkel gefärbt. Zur Reinigung genügt Erwärmen mit alkoholischer Lauge.

Seidenglänzende, farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 152°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

0,1916 g gaben 30,0 ccm Stickgas bei 23° und 738 mm Druck.

0,2614 g „ 0,2474 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₉ N ₃ S	Gef.
N	16,7	17,0
S	12,8	13,0

Wie die einfachen Osotriazole zeichnet sich auch diese Verbindung durch große Beständigkeit aus.

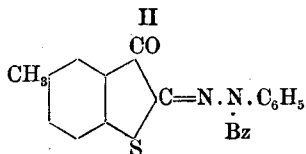
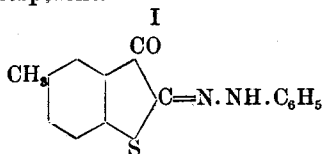
Anhang.

Über

das α-Phenylhydrazon des 4-Methylthionaphthenchinons.

Mitbearbeitet von F. Arndt.

Aus dem 4-Methyl-oxythionaphthen¹⁾ und Phenyl-diazoniumchlorid erhält man in Gegenwart von Alkali eine Verbindung, die in allen Stücken dem α-Phenylhydrazon des Thionaphthenchinons ähnelt, daher gleichfalls als *Phenylhydrazon* (I) aufzufassen ist. Es geht dies namentlich aus der Tatsache hervor, daß das *Benzoyl-derivat* des Körpers bei der reduktiven Spaltung kein Anilin, sondern Benzanilid liefert, also der Formel II entspricht.



Auch dieses Benzoylat kommt, wie das niedrigere Homologe, in zwei stereoisomeren Formen vor²⁾, die

¹⁾ Auwers und Arndt, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 537 (1909).

²⁾ Die Auffindung der zweiten Form ist Hrn. Dr. K. Müller gelungen.

sich durch ihre Schmelzpunkte und verschiedene Färbung unterscheiden. Nur ist der Unterschied in der Farbe hier weniger stark, denn die eine, bei 146° schmelzende Modifikation ist *orange*gelb, die andere, deren Schmelzpunkt bei $157,5^{\circ}$ liegt, *schwefel*gelb gefärbt. Beide Substanzen können sowohl nach Schotten-Baumann, wie nach der Pyridinmethode gewonnen werden.

4-Methylthionaphthenchinon- α -phenylhydrazon (I).

Läßt man zu einer kalten Lösung von 4-Methyloxythionaphthen in dünner Natronlauge die äquimolekulare Menge einer Phenyl diazoniumchloridlösung langsam zutropfen, so geht die anfangs blaue Farbe der Flüssigkeit in braunrot über. Beim Ansäuern scheidet sich das Hydrazon in braunroten Flocken ab, die man erst aus siedendem Ligroin, dann aus heißem Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert.

Kleine, dunkel-ziegelrote, flache Nadeln mit starkem grünlichgelbem Oberflächenglanz. Schmelzp. $186,5^{\circ}$. Mäßig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr leicht in Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure sieht kirschrot aus.

0,1141 g gaben 10,5 ccm Stickgas bei 21° und 766 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{11}ON_2S$		Gef.
N	10,5	10,5

4-Methylthionaphthenchinon- α -benzoylphenylhydrazon (II).

Zur Benzoylierung des Hydrazons ($186,5^{\circ}$) nach der Schotten-Baumannschen Methode ist folgende Arbeitsweise zu empfehlen:

Man reibt das Hydrazon (1 Tl.) mit wenig Alkohol oder Aceton zu einem Brei an, gibt 6prozentige Natronlauge (20—30 ccm für je 1 g Hydrazon) und Benzoylchlorid (3 Tle.) hinzu und schüttelt, bis sich das Reaktionsprodukt in Klumpen abgeschieden hat und die Flüssigkeit nahezu farblos geworden ist. Beginnt sie sich wieder stärker zu färben, so wird das entstandene

Benzoylat bereits verseift und man muß den Versuch schleunigst unterbrechen.

Kocht man das Rohprodukt erst mit wenig Alkohol aus und krystallisiert dann den Rückstand aus Äthyl- oder Methylalkohol um, so erhält man die *orange gelbe* Modifikation, die lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 145° bildet. Krystallisiert man dagegen das Rohprodukt direkt aus Benzol-Petroläther um, so scheiden sich die derben, *schwefelgelben* Krystalle der bei 157° schmelzenden Form ab. Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Darstellung der Substanz auf diesem Wege nicht immer gelang, sondern mitunter statt ihrer die niedriger schmelzende Modifikation erhalten wurde.

Bei Benzoylierungsversuchen in *Pyridin* entstand als Hauptprodukt regelmäßig der Körper vom Schmelzpunkt 145° .

Wurde dieser jedoch mit Eisessig gekocht, so krystallisierte beim Erkalten ein Gemisch beider Formen aus. Zur Trennung löste man das Produkt in warmem Benzol auf und setzte Ligroin bis zur beginnenden Trübung hinzu: beim Erkalten schieden sich glänzende, schwefelgelbe Krystalle vom Schmelzpt. 157° ab, die bei weiterem Umkrystallisieren ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten.

Beide Substanzen sind in Alkohol, Eisessig und Ligroin schwer löslich, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform. Die Lösungen des Körpers (157°) sehen rein gelb, die der Verbindung (145°) orangerot aus. In konz. Schwefelsäure löst sich die erste mit brauner, die zweite mit kirschroter Farbe.

0,1363 g gaben 9,5 ccm Stickgas bei 19° und 741 mm Druck.

Ber. für $C_{22}H_{16}O_2N_2S$

Gef.

N

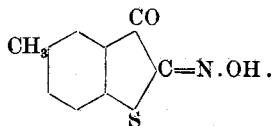
7,5

7,8

Durch kalte alkoholische Lauge scheint die höher schmelzende Form rascher verseift zu werden als das Isomere. Bei der reduktiven Spaltung mit Zink und Eisessig liefert keine der beiden Substanzen Anilin, falls

man in der Kälte arbeitet. Wohl aber tritt Anilin auf, wenn man bei den Versuchen längere Zeit kocht, da unter diesen Bedingungen die Benzoylate durch die Essigsäure zum Teil verseift werden.

4-Methylthionaphthenchinon- α -oxim,



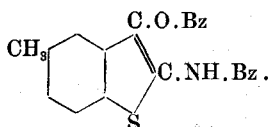
Eine alkalische Lösung von 4-Methyloxythionaphthen wurde mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit versetzt und dann in kalte verdünnte Salzsäure gegossen. Den voluminösen, gelben Niederschlag kristallisierte man aus Alkohol um.

Feine, glänzende, gelbe flache Nadeln und Blättchen, die von den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther, leicht aufgenommen werden. Erhitzt man die Substanz langsam, so fängt sie bei etwa 165° an, sich zu bräunen, erweicht und schmilzt dann langsam zusammen. Bei mäßig raschem Erhitzen wird sie bei etwa 180° an einzelnen Stellen weich und schmilzt gegen 188° unter Zersetzung.

0,1530 g gaben 10,1 ccm Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_7O_2NS$	Gef.
N	7,3	7,4

Dibenzoylat des 4-Methyl-1-amido-2-oxythionaphthens,



Das eben beschriebene Oxim läßt sich mit Zinkstaub und Natronlauge leicht reduzieren. Schon nach kurzem Erwärmen und Schütteln des Gemisches — es wurde 8prozentige Lauge verwendet — ist die anfangs tiefgelbe Lösung farblos geworden, und auf Zusatz von

Benzoylchlorid scheidet sich aus dem Filtrat vom Zinkschlamm das Benzoylderivat in dicken Flocken ab. Man kocht die Substanz mit etwas Alkohol aus und krystallisiert sie dann aus viel siedendem Alkohol oder besser aus Benzol um.

Weisse, matte Blättchen, die bei $233,5^{\circ}$ schmelzen.

0,1591 g gaben 5,3 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{17}O_3NS$

Gef.

N

3,6

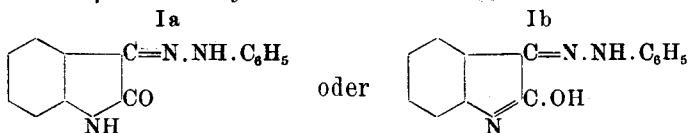
3,8

VI. Über die Phenylhydrazone des Isatins.

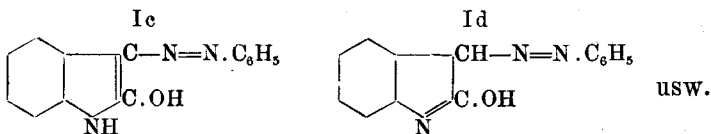
Mitbearbeitet von A. Boennecke.

Die beiden isomeren Phenylhydrazone des Isatins sind seit langer Zeit bekannt.

Durch direkte Vereinigung der Komponenten entsteht, wie bei den entsprechenden Cumaron- und Thionaphthenderivaten, die zuerst von E. Fischer¹⁾ dargestellte β -Verbindung:



Für die isomere Azoverbindung, die durch Umlagerung aus dem Hydrazon hervorgehen könnte, lassen sich noch mehr Symbole konstruieren, z. B.



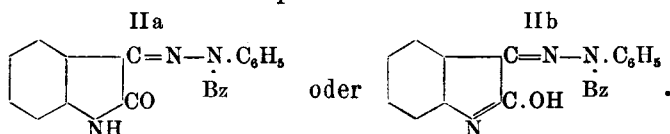
Man kann also in diesem Fall aus der Natur des Produktes, das man durch Benzoylierung des fertigen Hydrazons erhält, nicht den geringsten Schluß auf die Konstitution der Stammsubstanz ziehen, da sowohl aus

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 577 (1884).

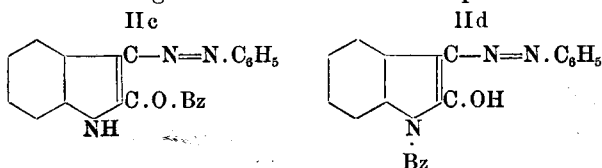
der Azo-, wie aus der Hydrazonform jegliche Art von Benzoylverbindung entstehen kann.

Schlägt man den umgekehrten Weg ein und kondensiert Isatin mit asym. Benzoylphenylhydrazin, so erhält man eine gelbrote Substanz vom Schmelzpt. 195° bis 196°, die unzweifelhaft *Hydrazoncharakter* besitzt, denn bei der reduktiven Spaltung liefert sie Benzanilid ohne eine Spur von Anilin.

Die Verbindung stellt also das normale Produkt der Reaktion dar und entspricht der Formel



Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß die Umlagerung, die bei der Benzoylverbindung unterbleibt, bei der Stammsubstanz eintritt, doch ist dies nach den Erfahrungen, die auf diesem Gebiete vorliegen, recht unwahrscheinlich; im Gegenteil muß man annehmen, daß sich bei der fraglichen Reaktion der Körper IIc oder IId



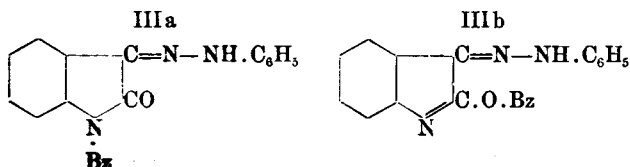
bilden würde, falls die Stammsubstanz ein Azokörper wäre.

Da auch im übrigen keine Argumente vorhanden sind, die für die Azonatur des Stammkörpers sprechen, ist er nach wie vor als ein *Phenylhydrazon* aufzufassen.

Benzoyliert man das Fischersche Hydrazon in Aceton und Natronlauge, so entsteht ein hellgelb gefärbter Körper, der bei 203° schmilzt und isomer mit dem Benzoylphenylhydrazon (195—196°) ist.

Die gleiche Verbindung gewinnt man, wenn man die Benzoylierung in Pyridin vornimmt.

Für die Substanz kommen die Formeln IIIa und IIIb in Betracht:



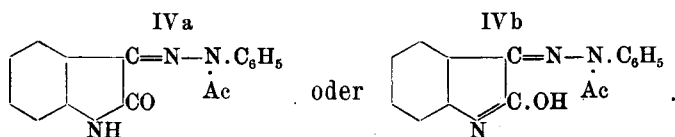
Da bei der reduktiven Spaltung des Körpers neben Anilin nicht die geringste Menge Benzanilid nachgewiesen werden konnte, war Formel IIIb wenig wahrscheinlich. Direkt beweisen ließ sich die Richtigkeit von Formel IIIa auf synthetischem Wege, denn die Verbindung entsteht glatt, wenn man salzsaures Phenylhydrazin auf das bekannte N-Benzoylisatin einwirken läßt. Die Substanz ist also das *N-Benzoylisatin-β-phenylhydrazon*.

Versuche, das der Formel IIIb entsprechende Benzoat darzustellen, blieben erfolglos.

Erwähnt sei noch, daß beide isomere Benzoylverbindungen durch alkoholisches Alkali schon in der Kälte leicht zum β-Isatinphenylhydrazon verseift werden.

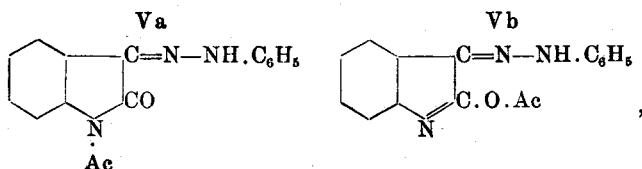
Zuganz analogen Ergebnissen führte die Untersuchung der entsprechenden *Acetylverbindungen*.

Aus Isatin und asym. Acetylphenylhydrazin entsteht eine gelbe Verbindung vom Schmelzp. 199°. Da das Rohprodukt schon durch Kochen mit Alkohol allmählich zum Fischerschen Hydrazon verseift wurde, das Acetyl in ihm mithin sehr locker gebunden ist, erschien es nicht unmöglich, daß der leichter bewegliche Essigsäurerest im Gegensatz zu dem schwereren Benzoyl bei der Reaktion vom Stickstoff zum Sauerstoff gewandert sei und in dem Körper eine Azoverbindung vorliege. Es entstand jedoch bei der reduktiven Spaltung *kein Anilin*, sondern in reichlicher Menge *Acetanilid*, die Substanz war also das β-Acetylphenylhydrazon des Isatins:



Damit liegt ein weiteres und stärkeres Argument zugunsten der Hydrazonnatur des Stammkörpers vor.

Isomer mit unserer Verbindung ist eine Substanz, die Schunck und Marchlewski¹⁾ durch Kochen des β -Isatinphenylhydrazons mit Essigsäureanhydrid gewonnen haben. Der Körper, der nach unseren Beobachtungen bei 132—134° schmilzt (Schunck und Marchlewski: 131°), liefert bei der Reduktion *Anilin* ohne eine Beimengung von Acetanilid. Die Vermutung, daß die Substanz nicht, wie die genannten Autoren annehmen, daß O-Acetat Vb, sondern analog der oben erwähnten Benzoylverbindung der *N-Ester* Va sei:

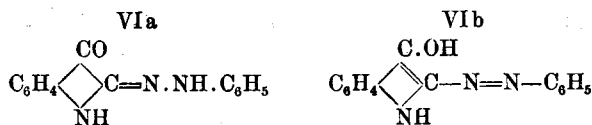


konnte wiederum durch die Synthese bestätigt werden, denn der Körper ließ sich aus N-Acetylisatin und salzsaurem Phenylhydrazin aufbauen.

Das isomere O-Derivat konnte ebensowenig wie das entsprechende Benzoat erhalten werden.

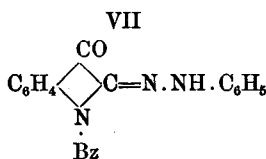
Für das α -Isatinphenylhydrazon hat vor einiger Zeit Heller²⁾ eine bequeme Darstellungsweise angegeben, die auf der Umsetzung von Indoxylcarbonsäure mit Phenylldiazoniumsalzen in alkalischer Lösung beruht.

Schon aus dieser Synthese, bei der das Carboxyl verdrängt wird, kann man nach Analogien schließen, daß die Substanz entsprechend der üblichen Bezeichnungsweise tatsächlich ein *Hydrazon* (VIa) und nicht ein



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 543 (1895).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1298 (1907).



Azokörper (VIb) ist.

Für die Hydrazonnatur des Körpers spricht ferner der Umstand, daß er nach Heller¹⁾ durch überschüssiges Phenylhydrazin bei höherer Temperatur in das *Isatinosazon* verwandelt wird.

Das entsprechende α -Benzoylphenylhydrazon des Isatins, dessen Verhalten bei der reduktiven Spaltung vermutlich ein weiteres Argument für die Konstitution der Stammsubstanz geliefert haben würde, konnte bis jetzt nicht erhalten werden. Bei der Benzoylierung des α -Hydrazons tritt der Säurerest, wie zu erwarten war, an die Imidogruppe des Kerns, es entsteht also das *N-Benzoylisatin- α -phenylhydrazon* (VII).

Aussichtsvoller erschien der Weg, die gewünschte Substanz aus α -Isatinanil und asym. Benzoylphenylhydrazin darzustellen, da nach Sandmeyer²⁾ das Anil bei der Behandlung mit Phenylhydrazin in benzolischer Lösung in das α -Phenylhydrazon übergeht. Aber während diese Reaktion sofort eintritt und glatt verläuft, war ein Gemisch von Anil³⁾ und freiem asym. Benzoylphenylhydrazin in Benzol, das 2 Tage gekocht worden war, noch völlig unverändert. Als das freie Benzoylphenylhydrazin durch sein Chlorhydrat ersetzt wurde, fand zwar eine Umsetzung statt, das entstandene Produkt war aber nicht das erwartete α -Derivat, sondern das β -Benzoylphenylhydrazon vom Schmelzp. 195—196°. Ebenso verliefen die Versuche, wenn das Anil mit freiem Benzoylphenylhydrazin unter Zusatz überschüssiger Essigsäure in Benzol er-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 479 (1909).

²⁾ Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 2, 130 (1903).

³⁾ Für gefällige Überlassung einer Probe dieser Substanz sage ich Hrn. Sandmeyer besten Dank.

wärmt wurde, oder wenn man ein Gemisch von Anil, Benzoylphenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat aufeinander einwirken ließ. In allen Fällen wurde offenbar das gegen Säure sehr empfindliche Anil, bevor eine andere Reaktion eintreten konnte, gespalten, und das frei gewordene Isatin setzte sich dann mit dem Hydrazin normalerweise zur β -Verbindung um.

Ob sich das α -Derivat vielleicht durch Einwirkung von asym. Benzoylphenylhydrazin auf *O-Methylisatin* gewinnen läßt, ist noch nicht versucht worden.

Experimentelles.

β -Isatin-benzoylphenylhydrazon (IIa oder IIb).

Zu einer stark verdünnten, heißen alkoholischen Lösung von Isatin fügt man die äquimolekulare Menge salzsaures asym. Benzoylphenylhydrazin und läßt das Gemisch auf dem Wasserbade so lange stehen, bis die bald beginnende Ausscheidung von Krystallen beendet ist.

Feine, orangefarbige Nadeln aus Benzol. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig, mäßig in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. Schmelzp. 195—196°.

0,2097 g gaben 21,8 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{15}O_2N_3$	Gef.
N	12,3	12,1

Als man eine Probe in alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur stehen ließ, trat bald der Geruch nach Benzoesäureester auf. Das am anderen Tage durch Salzsäure ausgefällte Produkt schmolz roh bei 206°, gemischt mit β -Isatinphenylhydrazon vom Schmelzp. 211° bei 206—208°, gemischt mit der ursprünglichen Substanz bei 172—180°. Die Substanz war also verseift worden.

Die *reduktive Spaltung* wurde in Essigester mit Zinkstaub und Eisessig bei Zimmertemperatur durchgeführt. Unter den Spaltprodukten fehlte Anilin; *Benzanilid* war in reichlicher Menge entstanden.

N-Benzoylisatin-β-phenylhydrazon (IIIa).

a) Zu einer Lösung von 1 g β-Isatinphenylhydrazon in Aceton und etwas Natronlauge ließ man unter Eiskühlung und Turbinieren Benzoylchlorid und Natronlauge fließen. Verbraucht wurden im ganzen 2 g Ätznatron in 30 ccm Wasser und 3 g Benzoylchlorid. Das anfangs pechartige Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol verrieben und dann aus Eisessig umkrystallisiert.

Feine, goldgelbe, glänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 203°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Aceton.

0,1502 g gaben 15,7 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{15}O_2N_3$	Gef.
N	12,3	12,1

Der Körper wird durch alkoholische Lauge ebenso leicht wie das Isomere gespalten.

Zur *Reduktion* wurde die Substanz in einem Gemisch von kaltem Alkohol und Essigester gelöst und darauf mit Zinkstaub und Eisessig versetzt. *Anilin* trat in großer Menge auf; Benzanilid war nicht entstanden.

b) Eine nach der Pyridinmethode in gebräuchlicher Weise durchgeführte Benzoylierung lieferte ein Produkt, das gleichfalls bei 203° schmolz und identisch mit dem beschriebenen Präparat war.

c) Eine konzentrierte alkoholische Lösung von N-Benzoylisatin, das nach der Vorschrift von Heller¹⁾ dargestellt worden war und bei 207—209° schmolz, wurde mit der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins versetzt und dann aufgeköcht. Nach kurzer Zeit schieden sich plötzlich gelbe Krystalle in reichlicher Menge ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig gleichfalls den Schmelzp. 203° besaßen und auch in ihren übrigen Eigenschaften mit den anderen Präparaten übereinstimmten.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1295 (1907).

β-Isatin-acetylphenylhydrazon (IVa oder IVb).

Als zu einer stark verdünnten lauwarmen alkoholischen Lösung von Isatin die äquimolekulare Menge salzsaures asym. Acetylphenylhydrazin gesetzt wurde, schied sich nach längerem Stehen eine krystallinische Substanz ab, die bei 178° schmolz. Bei dem Versuch, das Produkt aus heißem Alkohol umzukrystallisieren, stieg der Schmelzpunkt zwar, aber als er konstant geworden war, erkannte man, daß nunmehr nichts anderes als das Fischersche Hydrazon vorlag, die Acetylverbindung also durch den heißen Alkohol verseift worden war.

Bei einem zweiten Versuch reinigte man daher das gut getrocknete Rohprodukt durch Auskochen mit Äther, in dem es so gut wie unlöslich ist.

Das Acetylhydrazon bildet kleine, oktaederförmige Krystalle von leuchtend grünstichig hellgelber Farbe und schmilzt konstant bei 199°. Ziemlich löslich in Eisessig, Aceton und Alkohol, wenig in Benzol, fast gar nicht in Ligroin, Petroläther und Äther.

0,2210 g gaben 29,3 ccm Stickgas bei 15° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_2N_3$	Gef.
N	15,1	15,3

Bei der *Reduktion*, zu der die Substanz in Essigester gelöst und in der Kälte mit Zinkstaub und Eisessig behandelt wurde, entstand kein Anilin, dagegen in reichlicher Menge *Acetanilid*, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin + Petroläther bei 113—114° schmolz.

N-Acetylisatin-β-phenylhydrazon (Va).

Zur Darstellung des Körpers nach dem Verfahren von Schunck und Marchlewski (a. a. O.) wurden Isatin-β-phenylhydrazon und Essigsäureanhydrid einige Stunden im Ölbad auf 160—170° erhitzt. Das gewonnene Produkt stellte goldgelbe Nadelchen dar, schmolz bei 132° bis 134° (Schunck und Marchlewski: 131°), wurde durch alkoholische Laugen schon in der Kälte leicht

verseift und gab bei der reduktiven Spaltung *Anilin* ohne eine Beimengung von Acetanilid.

Für die zweite Synthese erwärmte man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von N-Acetyl-*isatin* — Schmelzp. 142—143° (aus Benzol); nach Suida¹⁾ 141° — und Phenylhydrazinchlorhydrat längere Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Beim Erkalten schieden sich schöne Krystalle ab, die einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurden und dann sowohl für sich, wie auch gemischt mit dem anderen Präparat bei 132—134° schmolzen.

N-Benzoylisatin- α -phenylhydrazon.

Das α -Phenylhydrazon des *Isatins* wurde nach den Angaben von Heller aus diazotiertem Anilin und einer Indoxylschmelze aus Phenylglycincarbonsäure²⁾ mit Leichtigkeit gewonnen. Das Präparat schmolz bei 236° (Heller: 239°).

Ein Gemisch von 3 g Hydrazon, 9 g Benzoylchlorid und 6 g Ätznatron in 90 ccm Wasser wurde $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt. Da die Prüfung des Reaktionsproduktes unter dem Mikroskop ergab, daß es noch unverändertes Ausgangsmaterial enthielt, wurde das Gemisch wiederholt mit alkoholischer Lauge in der Kälte verrieben, bis diese sich nicht mehr färbte. Der Rückstand konnte aus Benzol umkrystallisiert werden.

Feine, verfilzte, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 188° bis 189°. Im allgemeinen ziemlich leicht löslich.

0,1023 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 12° und 769 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{15}O_3N_3$	Gef.
N	12,3	12,4

In der Kälte wird die Substanz von alkoholischem Alkali nur wenig angegriffen, beim Erwärmen dagegen rasch zum Hydrazon (236°) verseift.

¹⁾ Ber. d. d. ehem. Ges. 11, 585 (1878).

²⁾ Für gefällige Überlassung dieses Materials danke ich der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* verbindlichst.

Bei der *Reduktion* mit Zinkstaub und Eisessig wurde *Anilin* gebildet. Ob daneben in geringer Menge Benz-anilid entstanden war, konnte nicht sicher festgestellt werden, da der Versuch nur mit wenig Substanz an- gestellt worden war.

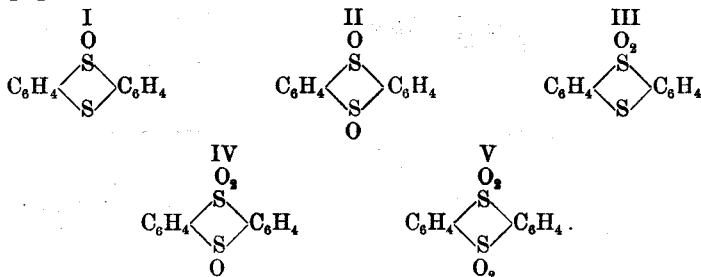
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Marburg.

I. Zur Kenntniss des Thianthrens;

von K. Fries und W. Vogt.

(Eingelaufen am 27. März 1911.)

Vom *Thianthren* lassen sich fünf Oxydationsprodukte ableiten, die zu ihm noch in unmittelbarer Beziehung stehen. Sie werden durch die folgenden Formeln wieder- gegeben:



Bekannt waren bisher drei Thianthrenoxyde, zwei von der empirischen Formel $C_{12}H_8S_2O_2$, die in der Literatur als *Disulfoxyd* und *Monosulfon* bezeichnet sind¹⁾, und eine Verbindung $C_{12}H_8S_2O_4$, die nur *Thianthrendisulfon* sein kann.

Vor kurzem haben wir den Nachweis geführt, daß die als *Disulfoxyd* und *Monosulfon* aufgefaßten Dioxyde

¹⁾ Krafft und Lyons, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 439 (1896).

in Wirklichkeit isomere *Thianthrendisulfoxyde* (II) sind¹⁾, so daß also noch drei der oben formulierten Oxyde fehlen. Diese Lücke konnten wir ausfüllen.

Thianthrenmonosulfoxyd (I) wurde nach der von Fries und Volk²⁾ für die Gewinnung des *Dimethylthianthrensulfoxyds* gegebenen Vorschrift dargestellt.³⁾ Wie bei der Dimethylverbindung, so überrascht auch hier die außerordentliche Leichtigkeit, mit der Thianthren das eine Sauerstoffatom aufnimmt.

Thianthrenmonosulfon (III) wird erhalten, wenn man Chlor auf eine siedende wasserhaltige Eisessiglösung des Thianthrens einwirken läßt.

Mit starker Salpetersäure wird es leicht weiter zu dem *Trioxyd* (IV) oxydiert, das man auch aus dem Monosulfoxyd und den isomeren Disulfoxyden durch Chlor und Wasser bei höherer Temperatur gewinnen kann.

Mit einer *Eisessig-Bromwasserstofflösung* behandelt, gehen das *Monosulfoxyd* (I) und die *Disulfoxyde* (II) glatt in *Thianthren* zurück, *Thianthrensulfonsulfoxyd* (IV) gibt dagegen das *Monosulfon* (III).⁴⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 756 (1911).

²⁾ Dasselbst **42**, 1174 (1909).

³⁾ Kürzlich ist das Sulfoxyd nach der gleichen Methode auch von P. Hilditch dargestellt worden, Journ. chem. Soc. **98**, 2586 (1910).

⁴⁾ Dieser Reduktion liegt die lange bekannte Reaktion



zugrunde (vgl. z. B. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1508 [1907], Zincke und Frohneberg, daselbst **42**, 2721 [1909]). Die aromatischen Sulfidbromide dissoziieren im allgemeinen besonders leicht in Sulfid und Brom (vgl. die folgende Abhandlung).

Sulfone reagieren nicht mit Bromwasserstoff. Man hat im *Bromwasserstoff-Eisessig* also ein bequemes Mittel, um gegebenenfalls rasch zu entscheiden, ob Sulfoxyd oder Sulfon vorliegt. Im ersten Falle tritt eine Färbung auf (vom Sulfiddibromid oder von freiem Brom herrührend), im zweiten bleibt die Lösung farblos.

Die *Dioxyde* des *Phenyl-* und *Tolyldisulfids* werden durch dieses Reagens sofort zu Disulfiden reduziert, was auch entschieden für ihre Auffassung als Disulfoxyde spricht (O. Hinsberg, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2836 [1908]).

Unter den Thianthrenoxyden zeigen das Monosulfoxyd, das Monosulfon und das Thianthrendisulfoxyd (284°) die Erscheinung der Halochromie, die übrigen nicht mehr. Das *Monoxyd* löst sich in konz. Schwefelsäure mit auffällig tiefer, bräunlichroter Farbe auf, die auf Zusatz von wenig Wasser in ein reines Blau übergeht. Auf weiteren Wasserzusatz verschwindet die Farbe wieder, aber viel langsamer wie bei einer gleichkonzentrierten Lösung des Thianthrens. Auch in konzentrierter wäßriger Salzsäure löst sich das Sulfoxyd mit einer Farbe, die zuerst schwach rosa erscheint, dann aber rasch tiefblau wird.

Die Lösung des *Thianthrendisulfoxyds* (284°) in konz. Schwefelsäure ist nur noch so schwach rotviolett gefärbt, daß man auf den Gedanken kommen könnte, die Färbung rühre nur von einer Beimengung her. Das ist aber nicht der Fall. Wir haben die Verbindung auf verschiedenen Wegen dargestellt und sie mehrmals aus den verschiedensten Mitteln umkrystallisiert. Sie löst sich aber stets mit demselben Farbton und die Lösungen zeigen, gleiche Konzentration vorausgesetzt, dieselbe Farbintensität.

Das gleiche gilt für *Thianthrenmonosulfon*, dessen Schwefelsäurelösung nur mehr ganz schwach rosa-farben ist.

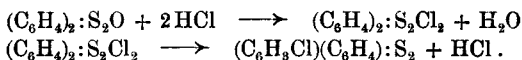
Thianthrenoxyde mit einer Sulfoxydgruppe haben sämtlich basische Eigenschaften, was am besten aus ihrer Löslichkeit in kalter konz. Salzsäure hervorgeht.

Auf Zusatz von Wasser zu diesen Lösungen fallen die Sulfoxyde wieder aus. Aus der Leichtigkeit, mit der die Hydrolyse eintritt, folgt, daß das *Trioxyd* die schwächste Base ist, dann folgen *Thianthrendisulfoxyd* (284°), *Isothianthrendisulfoxyd* (249°) und endlich das *Monosulfoxyd*.

Mit Chlorwasserstoff gesättigte Eisessiglösungen des *Thianthrenmonosulfoxyds* färben sich tief rot. Bei längerem

Stehen blaßt die Farbe ab, und es scheidet sich aus der Lösung 4-Chlorthianthren aus.¹⁾

Den Reaktionsverlauf hat man sich so vorzustellen, daß das Sulfoxyd durch Salzsäure zuerst in *Thianthrendichlorid* übergeführt wird, das sich dann in die chlor-substituierte Verbindung umwandelt:



Die Farbe der mit Chlorwasserstoff gesättigten Eisessiglösung ist in der Tat völlig gleich mit der einer Lösung des aus Thianthren und Chlor leicht erhältlichen *Thianthrendichlorids*, und dieses geht, wovon wir uns überzeugten, mit der Zeit wirklich in *Monochlorthianthren* über.

Das eben erwähnte *Dichlorid* des *Thianthrens* gleicht in seinem Verhalten dem in der nächsten Abhandlung beschriebenen *Diphenylsulfidchlorid* und weiterhin auch den schon lange bekannten Sulfidibromiden. Schon durch die Feuchtigkeit der Luft wird es rasch in Salzsäure und *Thianthrenmonosulfoxyd* umgesetzt. Der Vorgang ist umkehrbar, wie aus dem oben geschilderten Verhalten des Sulfoxyds gegen Chlorwasserstoff folgt:



Beim Erhitzen unter völligem Ausschluß von Wasser wird das Dichlorid in Thianthren und Chlor gespalten.

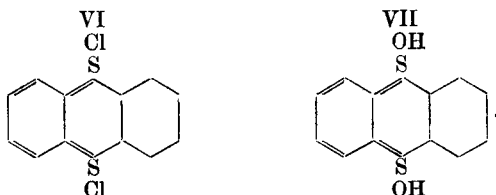
Sehr auffällig ist die tiefe Färbung des *Thianthrendichlorids*, verglichen mit der des Dichlorids aus *Diphenylsulfid*. Dieses ist nur schwach gelblich gefärbt, jenes zeigt dagegen die Farbe des Kaliumbichromats.²⁾

¹⁾ Ähnliche Umwandlungen von Sulfoxyden unter dem Einfluß von Salzsäure sind schon früher beobachtet. Vgl. z. B. Zincke und Jörg, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3365 (1909). — Barnett u. Smiles, Journ. chem. Soc. 97, 186 (1909). — Gazdar und Smiles, daselbst 99, 2252 (1910).

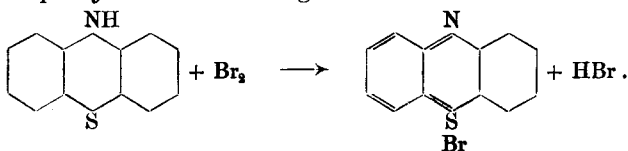
²⁾ Das Dichlorid des Dimethylthianthrens ist ebenfalls tief rot gefärbt. 4,3'-Dimethoxythianthren (aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 170°) wird durch Chlor blau gefärbt.

Wir ziehen darum für das Chlorid die chinoide Formel VI in Betracht, mit der auch die Tatsache eine Erklärung findet, daß *Thianthren*, selbst mit einem großen Überschuß von Chlor, nur ein *Dichlorid* bildet.

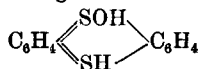
Die Entstehung des roten Chlorids VI aus dem Sulfoxyd mit Chlorwasserstoff ist dann so zu verstehen, daß eine Umlagerung des zuerst auftretenden normalen Chlorids (oder wahrscheinlicher eines Chlorhydrats) in die chinoide Verbindung erfolgt. Diese ist als salzsaures Salz der Disulfoniumbase VII¹⁾ zu betrachten, deren schwefelsaures Salz man in den bräunlichroten Lösungen des *Thianthrensulfoxyds* in konz. Schwefelsäure anzunehmen hätte.



Die Bildung eines orthochinoiden Dichlorids aus *Thianthren* und Chlor entspricht der Überführung von *Thiodiphenylamin* mit Halogenen in *Phenazthioniumsalze*²⁾:



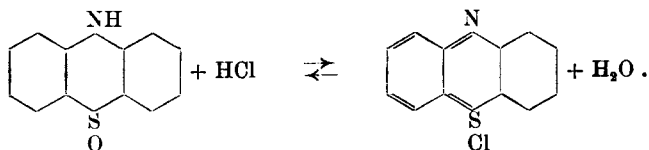
¹⁾ Die gefärbten Salze des *Thianthrens* könnte man entsprechend von einer einsäurigen Base



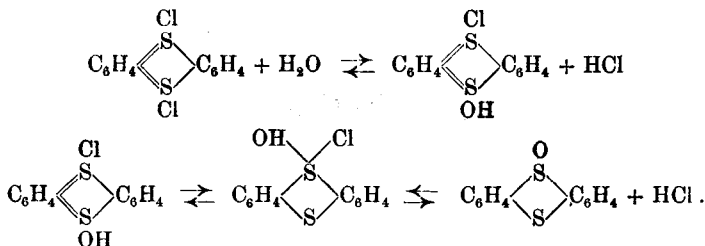
ableiten. Jedenfalls fungiert *Thianthren* in seinen farbigen Salzen als einsäurige Base (vgl. experimenteller Teil und Fries u. Volk, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1173). Erklärlich wäre so auch die selbst durch stark verdünnte Salpetersäure so außerordentlich leicht erfolgende Oxydation des *Thianthrens* zu seinem Monosulfoxyd, wobei intermediär eine violette Verbindung entsteht (vgl. experimenteller Teil).

²⁾ Kehrman, diese Annalen 322, 1–77 (1902).

Der Umwandlung des *Thianthrensulfoxyds* in die orthochoinoide Verbindung unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure, ist die Entstehung von *Phenazthioniumsalzen* aus *Diphenylaminsulfoxyd* mit denselben Agenzien vergleichbar¹⁾:



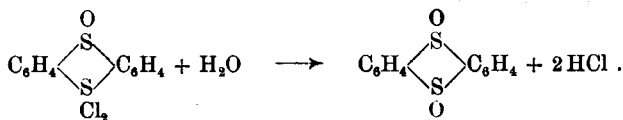
Das rote Dichlorid wird von konzentrierter wäßriger Salzsäure mit rein blauer Farbe gelöst; ebenso geht, wie schon erwähnt, die rote Schwefelsäurelösung des Sulfoxyds mit etwas Wasser in eine tief blau gefärbte Lösung über. In diesen blauen Lösungen liegen vielleicht basische Salze der chinoiden Sulfoniumverbindung VII vor. Die blauen Salze stehen im Gleichgewicht mit den farblosen, deren Vorhandensein man in den nicht gefärbten Lösungen anzunehmen hat, die aus den blauen auf weiteren vorsichtigen Zusatz von Wasser entstehen. Trifft unsere Voraussetzung zu, daß die gefärbten Salze orthochoinoide Verbindungen sind, dann werden diese Verhältnisse durch die folgenden Formelbilder veranschaulicht:



Thianthrensulfoxyd addiert, wie man erwarten konnte, in Benzol- oder Eisessiglösung ebenfalls Chlor. Abscheiden läßt sich die Halogenverbindung nicht, ihre Gegen-

¹⁾ Barnett und Smiles, Journ. chem. Soc. **95**, 1253 (1908); **97**, 186 (1909); **98**, 186 (1910).

wart wird aber an der gelben Farbe der Lösung erkannt und an der Umsetzung, die sie beim Behandeln mit Wasser erleidet. Es entsteht sofort das Thianthrendisulfoxyd (284°):



Auch aus *Thianthren* unmittelbar kann man das *Disulfoxyd* darstellen, wenn man seine Eisessig- oder Benzollösung mit Chlor sättigt und dann mit Wasser durchschüttelt. Die Chloreinwirkung führt zwar, wie bereits betont wurde, nur zum roten Dichlorid, das sich fast vollständig abscheidet. Das mit Wasser daraus entstehende Monosulfoxyd kann aber sofort mit dem Überschuß des Chlors in der oben angedeuteten Weise weiter reagieren.

Wirken Chlor und Wasser auf eine siedende Eisessiglösung des Thianthrens ein, dann erhält man statt des Disulfoxyds merkwürdigerweise das damit isomere *Monosulfon* (III) und bei längerer Behandlung das *Disulfon* (V). Offenbar ist Thianthren bei der Temperatur des siedenden Eisessigs nicht mehr imstande Chlor zu addieren¹⁾; es wird unmittelbar oxydiert, daher der ganz andere Verlauf der Reaktion.

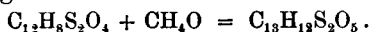
Die *Disulfone* des *Thianthrens* und seiner Substitutionsprodukte erleiden überraschend leicht eine Spaltung des durch Schwefel geschlossenen Ringes.

Wird *Thianthrendisulfon* (V) z. B. mit äthylalkoholischem Kali gekocht²⁾, dann geht es in eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_5$ über. Da mit Natriummethylat eine Verbindung mit gleichen chemischen Eigenschaften aber von anderer Zusammensetzung, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_6$, entsteht, so

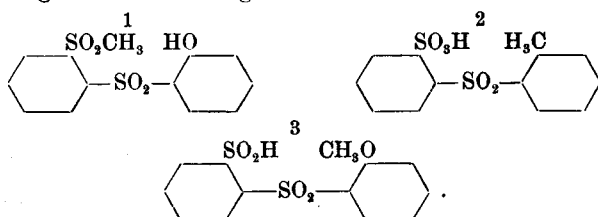
¹⁾ Die Lösung bleibt in der Tat völlig farblos.

²⁾ Einfache *Sulfone* werden unter gleichen Bedingungen nicht verändert, was ja auch schon daraus folgt, daß die zweite Sulfo-Gruppe intakt bleibt.

folgt, daß der Alkohol an der Reaktion teilnimmt. In methylalkoholischer Lösung verläuft die Umsetzung nach der Gleichung:

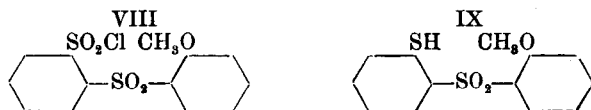


Da die Verbindung alkalilöslich ist und sich nicht mehr in das Disulfon zurückverwandeln läßt, so muß eine Spaltung erfolgt sein. Dieselbe kann natürlich nur im mittleren Ring stattfinden. Unter Aufnahme von einem Molekül Methylalkohol können die folgenden Verbindungen entstanden gedacht werden:



Von diesen zur Wahl stehenden Formeln kommt dem Spaltungsprodukt die dritte zu; sein Verhalten kennzeichnet es als Sulfinsäure. Chlor und Brom wandeln es in Sulfohalogenide (VIII) um, die mit Anilin unter Bildung eines alkalilöslichen Anilids reagieren und sich mit Wasser zur Sulfosäure umsetzen.

Die Reduktion des Spaltungsproduktes mit Zinkstaub und Salzsäure führt zu einem Mercaptan (IX).



Das aus diesem Mercaptan durch Oxydation entstehende Disulfid bildet sich auch unmittelbar aus der Sulfinsäure (3) beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung. Die Reaktion verläuft rasch und glatt unter Abscheidung von Brom. Sie scheint nach unseren Versuchen für *Sulfinsäuren* allgemein gültig zu sein. Durch dieses Verhalten gegen Bromwasserstoff treten die Sulfinsäuren an die Seite der Sulfoxyde und in Gegensatz zu den Sulfonen.

Experimenteller Teil.

I. Thianthren und Derivate.

In diesem Abschnitt sind die Oxydationsprodukte des Thianthrens, sein Dichlorid und Chlorsubstitutionsprodukte behandelt. Von den Oxydationsprodukten sind das *Thianthrendisulfoxyd* und das *Isothianthrendisulfoxyd* kürzlich an anderer Stelle¹⁾ ausführlich beschrieben worden.

Thianthren.

In der Literatur finden sich für die Darstellung des Thianthrens eine ganze Reihe von Vorschriften verzeichnet, deren beste, nach unseren Erfahrungen, die von Genvresse²⁾ ist.

Wir konnten dieselbe durch einige Abänderungen noch vervollkommen.

100 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid werden in 500 g Benzol verteilt und unter Eiskühlung und fortwährendem Rühren ein Gemisch von 200 g Schwefelchlorür und 300 g Benzol zutropfen gelassen. Der Rührer läuft unter Quecksilberverschluß, um den Zutritt von Feuchtigkeit zu verhindern. Man läßt das Ganze 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt dann unter Rückfluß langsam bis zum Sieden. Dabei ist das Rührwerk ununterbrochen in Gang. Wenn die Chlorwasserstoffentwicklung nahezu ganz aufhört, was 2—3 Stunden dauert, läßt man erkalten und beendet das Rühren. Nach weiteren 15 Stunden destilliert man das nicht in Reaktion getretene Benzol ab; es kann zu neuen Ansätzen benutzt werden.

Der zurückbleibende schwarze Kuchen wird mit Eiswasser versetzt. Unter starker Erwärmung entfärbt sich der Kolbeninhalt und man erhält eine halbfeste, hellgelbe Masse, die man zuerst mit Wasserdampf behandelt, um den Rest des Benzols fortzutreiben, und dann

¹⁾ Fries u. Vogt, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 756 (1911).

²⁾ Bull. [3] **15**, 409 (1896).

zweimal mit 30 prozentiger Natronlauge, zur Entfernung beigemengten Schwefels, auskocht.

Die zurückbleibende dunkelbraune, krystallinische Masse wurde einmal aus Eisessig umkrystallisiert. Es sind große Mengen des Lösungsmittels nötig, die man aber bei neuen Ansätzen stets wieder verwenden kann. Man erhält so etwas über 200 g rohes Thianthren. Zur Reinigung wird es im Vakuum destilliert. Das unter 20 mm Druck größtenteils bei 216—218° übergehende Produkt erstarrt zu langen Nadeln, ist fast farblos und fühlt sich etwas fettig an. Ausbeute an destilliertem Thianthren: 136 g.

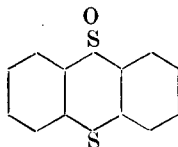
Eisenchloridsalz, $C_{12}H_8S_2 \cdot FeCl_3$. Es wurde in Eisessiglösung mit einem großen Überschuß von wasserfreiem Eisenchlorid dargestellt. In siedendem Eisessig ist es kaum löslich. Man erhält bronzeglänzende derbe Nadelchen, die verrieben ein violettes Pulver geben. Durch Wasser, oder rascher durch verdünnte Salzsäure wird das Salz wieder in seine Komponenten zerlegt.

0,5212 g gaben 0,1112 F_2O_3 .

Ber. für $C_{12}H_8S_2 \cdot FeCl_3$
Fe 14,77

Gef.
14,93

Thianthrenmonosulfoxyd,



1 Tl. *Thianthren* wird in 30 Tln. Eisessig heiß gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise verdünnte Salpetersäure (1,2)¹⁾ gegeben. Jeder Tropfen ruft vorübergehend eine Violettfärbung hervor, zugleich entweichen Stickoxyde. Tritt auf Zusatz von Salpetersäure keine Färbung mehr auf, so läßt man noch einige Minuten stehen und

¹⁾ Auch Salpetersäure $s = 1,07$ wirkt noch augenblicklich auf Thianthren bei gewöhnlicher Temperatur ein.

gießt dann in Wasser. Das *Monosulfoxyd* scheidet sich in feinen Nadeln ab. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder aus wenig Benzol läßt es sich reinigen. Lange Nadeln, die bei 143° schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform und in Aceton, etwas schwerer in Eisessig, Benzol, noch weniger in Äthyl- und in Methylalkohol, ziemlich schwer in Benzin und in Äther. In siedendem Wasser werden reichliche Mengen des Sulfoxyds gelöst.

0,1263 g gaben 0,2870 CO_2 und 0,0404 H_2O .

0,1022 g „ 0,2064 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OS}_2$	Gef.
C	62,02	61,97
H	3,47	3,58
S	27,62	27,73

Thianthrensulfoxyd gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine ungemein stark bräunlichrot gefärbte Lösung. Setzt man wenig Wasser hinzu, so geht die Farbe in ein tiefes, reines Blau über. Wasser fällt aus diesen Lösungen unverändertes Sulfoxyd wieder aus. Bleiben die Lösungen aber mehrere Tage stehen oder erwärmt man sie, dann findet Umwandlung in *Thianthren* statt. Die gleiche Beobachtung hatten Fries und Volk bereits bei dem Sulfoxyd des *Dimethylthianthrens* gemacht. Über den Verbleib des Sauerstoffs können wir zurzeit nichts aussagen. Die früher ausgesprochene Vermutung, daß sich ein Superoxyd bilde, scheint nicht richtig zu sein. Wohl macht die in viel Wasser gegossene Lösung aus Jodkalium etwas Jod frei, aber entfernt nicht soviel als man erwarten sollte, wenn z. B. Wasserstoffsuperoxyd entstanden wäre.

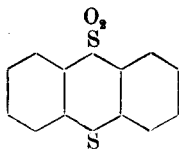
Auch in konzentrierter wäßriger Salzsäure löst sich das *Thianthrensulfoxyd* verhältnismäßig leicht auf; dabei färbt sich die Flüssigkeit zuerst hell rosa, dann aber rasch tiefblau. Bei längerem Stehen scheidet sich aus der blauen Lösung allmählich *Monochlorthianthren* ab.

Wird eine Eisessiglösung des Sulfoxyds mit Chlorwasserstoff völlig gesättigt, so färbt sie sich tief rot. Bleibt die Lösung mehrere Tage sich selbst überlassen, dann blaßt die Farbe langsam ab und es krystallisiert ebenfalls *Monochlorthianthren* aus.

Bromwasserstoff setzt sich mit dem Sulfoxyd in Eisessiglösung unter Freiwerden von Brom und Bildung von *Thianthren* um. Dieses scheidet sich sofort in schönen Krystallen aus, die scharf bei 158° schmelzen.

Leitet man Chlor in Lösungen des Sulfoxyds, dann färben sich diese gelb, wahrscheinlich unter Bildung eines Dichlorids. Die Farbe ist jedenfalls zu intensiv, als daß sie vom Chlor allein herrührte. Schüttelt man solche Lösungen mit Wasser, dann erhält man in vorzüglicher Ausbeute das *Thianthrendisulfoxyd* (284°).

Thianthrenmonosulfon,



In eine heiße Lösung von *Thianthren* in gewöhnlichem, etwas wasserhaltigem Eisessig leitet man Chlor ein. Jede Gasblase verursacht eine Rotfärbung, die aber zunächst immer wieder verschwindet. Zugleich beginnt eine langsame Salzsäureentwicklung. Man läßt etwas kälter werden, bis die rote Farbe der Lösung bestehen bleibt und sich die roten Krystalle des Dichlorids auszuschcheiden beginnen. Dann unterbricht man die Chlorzufuhr und erhitzt das Ganze zum Sieden.

Dabei geht alles in Lösung, die rote Farbe verschwindet und macht einer schwach violetten Platz. Man nimmt hierauf die Flamme weg und leitet erneut Chlor ein, bis beim Kälterwerden die Lösung wieder rot erscheint, kocht abermals einige Zeit und wiederholt diese Verfahren abwechselnd so lange, bis die Flüssigkeit

beim Erkalten nur noch schwach rötliche Farbe zeigt und sich nur weiße aber keine roten Krystalle mehr ausscheiden. Nach längerem Stehen, wenn die Ausscheidung nicht mehr merklich zunimmt, saugt man das Reaktionsprodukt ab und krystallisiert es zur Reinigung aus Eisessig um. Es fallen farblose, glänzende Blättchen aus, die bei 159° schmelzen. Das Sulfon ist aus Eisessig, Alkohol und Benzol bequem umzukrystallisieren, in Chloroform löst es sich sehr leicht, schwer in Benzin und in Äther. In Wasser ist es nur wenig löslich.

0,1230 g gaben 0,2604 CO_2 und 0,0381 H_2O .

0,1103 g „ 0,2084 BaSO_4 .

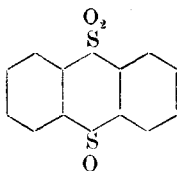
	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$	Gef.
C	58,02	57,74
H	3,25	3,46
S	25,84	25,94

Thianthrenmonosulfon wird von konz. Schwefelsäure mit schwach rosaer Farbe aufgenommen. Hoch konzentrierte Lösungen erscheinen mehr permanganatfarben. Die Lösungen verändern beim längeren Stehen oder Erwärmen ihre Farbe nicht und das Sulfon wird daraus immer wieder unverändert zurückerhalten. In konz. Salzsäure ist es nicht löslicher wie in Wasser, die Lösung ist farblos.

Bromwasserstoff wirkt auf die Verbindung nicht ein; auch durch längeres Kochen mit Zinkstaub in Eisessiglösung wird sie nicht verändert, während Sulfoxyde unter diesen Bedingungen glatt reduziert werden.

Salpetersäure (1,4) oxydiert das Sulfon leicht zum *Thianthrensulfon-sulfoxyd*; mit Perhydrol in heißer Eisessiglösung und mit Chromsäure erhält man *Thianthrendisulfon*. Auch durch längere Einwirkung von Chlor auf die heiße, mit etwas Wasser versetzte Eisessiglösung des Sulfons entsteht schließlich das Disulfon.

Thianthren-sulfon-sulfoxyd
(Thianthrentrioxyd).



Diese Verbindung wird am bequemsten aus dem Monosulfon mit Salpetersäure erhalten.

1 Tl. Sulfon wird mit 10 Tln. Salpetersäure (1,4) so lange gekocht, bis Lösung erfolgt und bis die heftige Stickoxydentwicklung nahezu aufhört, was etwa 1 Minute dauert. Das beim Erkalten sich größtenteils ausscheidende Reaktionsprodukt wird durch Wasserzusatz völlig gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so kleine, derbe, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 216°.

Auch aus dem *Thianthrenmonosulfoxyd*, dem *normalen* und dem *Isouthianthrendisulfoxyd* läßt sich das Trioxyd darstellen, wenn man das Verfahren, das zur Gewinnung des Monosulfons dient, auf diese Verbindungen anwendet.

Allerdings ist es hier nicht ganz leicht, den richtigen Zeitpunkt zu treffen, bei dem die Chloreinwirkung zu beenden ist, da keine Färbungen auftreten oder verschwinden, die das anzeigen. Die Form der sich ausscheidenden Krystalle ist maßgebend dafür, wann die Reaktion, die leicht weiter zum Disulfon führt, unterbrochen werden muß.

Zum Umkrystallisieren des Sulfonsulfoxyds ist Eisessig, Alkohol und Benzol brauchbar, weniger gut Benzin, in dem es sich ziemlich schwer löst. In Chloroform ist es leicht löslich, schwer in Äther und in Petroläther. Siedendes Wasser nimmt es in nicht unerheblicher Menge auf.

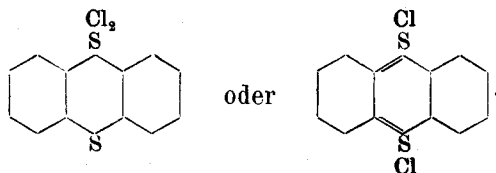
0,1522 g gaben 0,3035 CO₂ und 0,0426 H₂O.

0,1453 g „ 0,2546 BaSO₄.

	Ber. für $C_{12}H_8O_3S_2$	Gef.
C	54,51	54,39
H	3,05	3,13
S	24,27	24,06

Die Lösung des Trioxyds in konz. Schwefelsäure ist nicht mehr gefärbt. Mit Bromwasserstoffsäure reagiert es augenblicklich, es entsteht *Thianthrenmonosulfon* und Brom wird frei. Oxydation mit Chromsäure führt zum Disulfon.

Thianthrendichlorid,



Das Dichlorid bildet sich immer, wenn trocknes Chlor in eine Lösung des Thianthrens geleitet wird. Auch bei Überschuß von Chlor geht die Einwirkung nicht weiter.

1 Tl. *Thianthren* wird in 15 Tln. Benzol gelöst und unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit trocknes Chlor in raschem Strome eingeleitet. Die Lösung färbt sich tief rot und bald beginnen sich prächtige, rote prismatische Krystalle abzuscheiden, die ähnlich aussehen wie Kaliumbichromat. In Lösung halten sie sich einige Zeit unverändert. Auch in trockner Luft lassen sie sich kurze Zeit aufbewahren. In Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und in Benzin sind sie schwer löslich, leicht in Chloroform. An feuchter Luft verlieren die Krystalle bald ihre Farbe, es entweicht Chlorwasserstoff, indem sich mit Wasser Thianthrensulfoxyd bildet. Erhitzt man die Krystalle für sich oder in trocknen Lösungsmitteln, dann geben sie Chlor ab und zurück bleibt Thianthren.

Daß in der roten Verbindung ein *Dichlorid* vorliegt, haben wir mittelbar dadurch sichergestellt, daß wir die mit Wasser sich bildenden Umsetzungsprodukte quantitativ bestimmten.

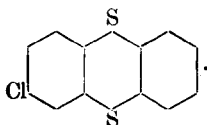
Die roten Krystalle der frisch dargestellten Verbindung wurden abgesaugt und einmal mit Benzol gewaschen; währenddessen wurde auf die Saugplatte ein kräftiger Strom trocknen Kohlendioxyds geleitet. Eine beliebige Menge der so vorbereiteten Substanz wurde nun in eine Mischung von Chloroform und Wasser eingetragen. Es bildet sich Salzsäure, die mit Barytwasser titriert wurde und eine Verbindung $C_{12}H_8S_2O$, das *Thianthrenmonosulfoxyd*, die nach mehrmaligem Ausschütteln mit Chloroform und darauf folgendem Verdunsten des Lösungsmittels zur Wägung gebracht werden konnte. Auf 1 Mol. Sulfoxyd fanden wir 2 Mol. Salzsäure, entsprechend der Gleichung: $C_{12}H_8S_2Cl_2 + H_2O = C_{12}H_8S_2O + 2HCl$. Berechnet man daraus die angewandte Substanzmenge, dann ergeben sich die folgenden Werte:

Sulfoxyd:	0,3420 g.	Titration:	27,5 cem $\frac{n}{10}$ Ba(OH) ₂ .
„	0,5618 g.	„	45,26 cem $\frac{n}{10}$ Ba(OH) ₂ .
	Ber. für		Gef.
	$C_{12}H_8Cl_2S_2$	I	II
Cl	24,70	23,02	23,10

Lösungen des Thianthrendichlorids verlieren bei längerem Stehen ihre tiefrote Farbe, auch wenn man Feuchtigkeit vollkommen ausschließt. Das Chloradditionsprodukt hat sich in ein Substitutionsprodukt, das *Monochlorthianthren*, umgewandelt.

Von konzentrierter wäßriger Salzsäure wird das Dichlorid glatt gelöst, die Lösung ist tief blau gefärbt und identisch mit der, die man aus dem Sulfoxyd mit Salzsäure erhält.

4-Monochlorthianthren,



Diese Verbindung kann, wie eingangs erwähnt wurde, sowohl aus dem Thianthrenmonosulfoxyd wie aus dem Thianthren selbst gewonnen werden.

Thianthrensulfoxyd löst man in etwa 5 Tln. Eisessig und leitet in die Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung. Nach einigen Minuten färbt sich die Lösung orangegelb, dann rot und schließlich nimmt sie die tief bräunlich-rote Farbe der Lösungen des *Thianthrendichlorids* an. Das Dichlorid kommt aber nicht zur Abscheidung. Nach etwa einer Stunde leitet man nochmals Chlorwasserstoff ein und überläßt dann das Ganze 24 Stunden sich selbst. Die Lösung ist jetzt nur noch hellrosa gefärbt, und weiße, körnige Krystallgebilde haben sich in reichlicher Menge abgeschieden. Sie werden abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus ganz wenig Eisessig gereinigt.

Will man Chlorthianthren vom Thianthren ausgehend darstellen, so löst man dieses in 5 Tln. Chloroform und leitet in die Lösung die für Einwirkung eines Moleküls Halogen berechnete Menge Chlor ein. Die tiefrote Farbe der Lösung deutet auf die Bildung des *Thianthrendichlorids* hin, das sich auch zum Teil abscheidet. Beim Stehen über Nacht, unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit, geht alles in Lösung, Chlorwasserstoff entweicht, und die Flüssigkeit ist nur noch schwach gefärbt. Man verdunstet das Chloroform, reibt mit etwas Eisessig an, saugt das krystalline Reaktionsprodukt ab und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

Das *Chlorthianthren* ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln durchweg viel leichter löslich wie Thianthren selbst. In Äther, Benzol und in Chloroform löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur spielend auf. Auch in Benzin ist es leicht löslich, schwerer in Alkohol und in Eisessig, die sich zum Umkrystallisieren eignen. Man erhält es in prismatischen Krystallen, die bei 84° schmelzen.

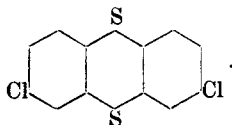
0,1426 g gaben 0,2978 CO_2 und 0,0346 H_2O .

0,1902 g „ 0,1116 AgCl und 0,3564 BaSO_4 .

	Ber. für $C_{12}H_7ClS_2$	Gef.
C	57,46	56,96
H	2,81	2,71
Cl	14,14	14,51
S	25,58	25,73

Von konz. Schwefelsäure wird das Chlorthianthren nur langsam gelöst. Dabei färbt sich die Lösung zuerst schwach violett-rosa, bei längerem Stehen oder rascher beim Erwärmen geht die Farbe in ein tiefes Violett-blau über.

4,4'-Dichlorthianthren,



Das *Dichlorthianthren* ist auf drei Wegen gewonnen worden. Einmal durch Einwirkung berechneter Mengen von Chlor auf Monochlorthianthren bzw. auf Thianthren in Chloroformlösung. Dann aus dem Monosulfoxyd des Chlorthianthrens mit Chlorwasserstoff-Eisessig. Endlich aus Chlorbenzol und Schwefelchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Wir beschreiben hier nur die letzte Methode.

In eine Mischung von 90 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid und 200 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man unter Rühren und Kühlen mit einer Kochsalzkältemischung langsam eine Lösung von 150 g Chlorbenzol in 180 g Schwefelchlorür tropfen. Es entweichen dabei Ströme von Chlorwasserstoff. Am nächsten Tage wird langsam angewärmt und das Gemisch dann etwa 20 Stunden unter fortgesetztem Rühren im Sieden erhalten.

Die Salzsäureentwicklung ist jetzt nur mehr schwach. Man gießt die Schwefelkohlenstofflösung ab und verarbeitet den schwarzen Kolbeninhalt, indem man ihn zuerst mit Wasserdampf behandelt, dann zweimal mit starker Natronlauge auskocht. Die zurückbleibende körnigkrystallinische Masse wird aus viel Eisessig umkrystallisiert und hierauf im Vakuum destilliert. Bei 20 mm Druck geht zwischen 240° und 260° die Hauptmenge

des *Dichlorthianthrens* über; im Vorlauf befinden sich große Mengen *4,4'-Dichlördiphenylsulfid*.¹⁾

Die Ausbeute an *Dichlorthianthren* ist schlecht; sie betrug im besten Falle 32 g, manchmal aber auch viel weniger.

Wir hoffen, das Verfahren noch verbessern zu können.

Zur völligen Reinigung krystallisiert man aus Eisessig oder aus Benzol um. Das *Dichlorthianthren* krystallisiert in langen feinen Nadeln, die bei 171° schmelzen. In Alkohol ist es recht schwer löslich, ebenso in Benzin und in Äther, leicht in Chloroform. Benzol und Eisessig eignen sich zum Umkrystallisieren, es ist darin aber schwerer löslich wie *Thianthren*.

0,1554 g gaben 0,1568 AgCl und 0,2562 BaSO₄.

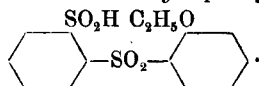
	Ber. für C ₁₂ H ₈ Cl ₂ S ₂	Gef.
Cl	24,87	24,95
S	22,49	22,64

Konz. Schwefelsäure löst *Dichlorthianthren* noch langsamer wie *Thianthren*. Die Lösung ist zuerst schwach blauviolett gefärbt, geht dann aber in ein prächtiges reines Blau über, namentlich rasch beim schwachen Erwärmen.

II. Spaltungsprodukte des *Thianthrendisulfons*²⁾ und ihre Abkömmlinge.

1. *2-Sulfinsäure-2'-äthoxy-diphenylsulfon*³⁾ und Umwandlungsprodukte.

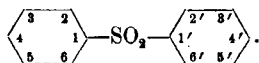
2-Sulfinsäure-2'-äthoxy-diphenylsulfon,



¹⁾ Da man das *Dichlorsulfid* als Zwischenprodukt bei der Bildung des *Dichlorthianthrens* anzunehmen hat, so ist die Stellung der Chloratome in der *Thianthren*-Verbindung kaum zweifelhaft.

²⁾ Das *Thianthrendisulfon* haben wir nach der Vorschrift von Graebe bereitet. Diese *Annalen* 179, 178 (1875).

³⁾ Bezifferung nach dem Schema:



Werden 15 g *Thianthrendisulfon* mit 300 ccm Alkohol und 80 g 50prozentiger Kalilauge etwa 4—5 Stunden gekocht, dann geht fast das gesamte Sulfon in Lösung. Verdünnt man nun mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat mit starker Salzsäure im Überschuß, dann scheidet sich die Sulfinsäure in langen feinen Nadeln aus.

Rechnet man das zurückgewonnene Disulfon ab, dann ist die Ausbeute fast gleich der theoretisch möglichen.

Die Verbindung schmilzt bei 151° unter Zersetzung. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in heißem; Zusatz von starken Säuren vermindert die Löslichkeit erheblich. Alkohol löst die Säure leicht auf, Eisessig ziemlich schwer, Benzol, Benzin und Äther sehr schwer. Zur Reinigung löst man in Alkohol und setzt allmählich verdünnte Salzsäure hinzu.

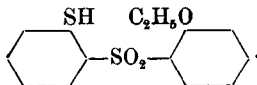
0,1740 g gaben 0,3279 CO_2 und 0,0690 H_2O .

0,1548 g „ 0,2222 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}_2$	Gef.
C	51,50	51,40
H	4,32	4,44
S	19,66	19,71

Die Sulfinsäure bildet ein in überschüssiger Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz, das in Nadeln kristallisiert, die zu dünnen Büscheln gruppiert sind.

2-Mercaptan-2'-äthoxy-diphenylsulfon,



Die Reduktion der vorher beschriebenen Sulfinsäure zum Mercaptan verläuft nur bei Überschuß von Zinkstaub und Salzsäure befriedigend.

1 Tl. Sulfinsäure wird in 10 Tln. heißem Alkohol gelöst, 2 Tle. Zinkstaub hinzugefügt, das Ganze zum Sieden erhitzt und langsam 10 Tle. konz. Salzsäure hinzutropfen gelassen. Nach etwa zweistündigem Kochen wird noch-

mals etwas frischer Zinkstaub ($\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ Tl.) zugesetzt, einige Minuten weiter erwärmt und dann die Lösung in salzsäurehaltiges Wasser hineinfiltrierte. Das Mercaptan scheidet sich zuerst ölig ab, erstarrt aber sehr bald krystallin. Zur Reinigung löst man es in heißer Natronlauge unter Zusatz von etwas Natriumsulfid, filtriert in Salzsäure, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Es werden kleine Nadeln erhalten, die bei 131° schmelzen, in Chloroform sehr leicht löslich sind, weniger leicht in Eisessig, Alkohol und in Benzol, schwer löslich in Benzin und noch schwerer in Äther.

0,1530 g gaben 0,3198 CO_2 und 0,0654 H_2O .

0,1752 g „ 0,2778 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_2$	Gef.
C	57,10	57,01
H	4,80	4,78
S	21,79	21,77

Konz. Schwefelsäure löst das Mercaptan auf. Die Lösung ist farblos und wird auch beim Erwärmen nur schwach rot.

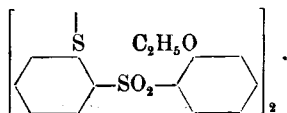
In reinem Zustand ist das Mercaptan, fest und in Lösung, an der Luft ganz beständig. Die Lösungen seiner Alkalisalze werden dagegen langsam oxydiert, es scheidet sich das entsprechende Disulfid aus; rasch erfolgt diese Oxydation mit Ferricyankalium.

Methyläther. Durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat dargestellt und durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Derbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 178° , leicht löslich in Chloroform, mittelmäßig in Benzol, Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin.

0,1635 g gaben 0,2526 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}_2$	Gef.
S	20,80	21,21

2-Disulfid-2'-äthoxy-diphenylsulfon,



Dieses Disulfid entsteht, außer durch Oxydation des vorher beschriebenen Mercaptans, auch unmittelbar aus der Sulfinsäure durch Reduktion der Sulfinsäure mittelst Bromwasserstoff.

Man löst die Sulfinsäure in siedendem Eisessig und versetzt mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure im Überschuß. Das Gemisch färbt sich durch freiwerdendes Brom augenblicklich braunrot und das Disulfid scheidet sich aus. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wird es in kleinen, derben Krystallen erhalten, die bei 270° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Am leichtesten wird es noch von Eisessig und von Benzol aufgenommen. Doch sind 200 ccm siedender Eisessig nötig, um 1 g Disulfid in Lösung zu bringen.

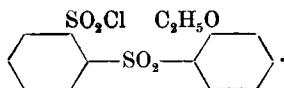
0,1300 g gaben 0,2722 CO_2 und 0,0518 H_2O .

0,1236 g „ 0,1958 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}_4$	Gef.
C	57,30	57,11
H	4,47	4,46
S	21,87	21,75

Durch Natriumsulfid in alkoholisch-alkalischer Suspension wird das Disulfid wieder zum Mercaptan reduziert.

2-Sulfochlorid-2'-äthoxy-diphenylsulfon,



In eine heiße Lösung von 1 Tl. Sulfinsäure in 6 Tln. Eisessig leitet man die für den Eintritt von einem Halogenatom berechnete Menge Chlor ein.

Nach Beendigung der Chlorierung wird das zu einem Krystallbrei erstarrte Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Schöne derbe Rhomben vom Schmelzp. 159° , leicht löslich in Chloroform, mäßig in Eisessig, noch etwas weniger in Alkohol und in Benzol, schwer in Äther und in Benzin.

0,2194 g gaben 0,3733 CO₂ und 0,0690 H₂O.

0,2040 g „ 0,0838 AgCl „ 0,2662 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ O ₅ ClS ₂	Gef.
C	46,58	46,41
H	3,63	3,52
Cl	9,83	10,16
S	17,78	17,92

Die Verbindung zeigt alle Reaktionen der Sulfochloride.

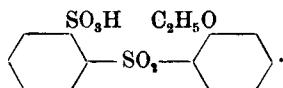
Das 2-Sulfobromid-2'-äthoxy-diphenylsulfon wird wie das Chlorid gewonnen, nur muß man das Halogen auf einmal zur Einwirkung bringen. Derbe Rhomben, die bei 177° schmelzen; durchweg etwas schwerer löslich wie das Chlorid.

0,1331 g gaben 0,0628 AgBr und 0,1548 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ O ₅ BrS ₂	Gef.
Br	19,74	20,08
S	15,82	15,97

Mit überschüssigem Brom erhält man ein kernsubstituiertes Bromid C₁₄H₁₂Br₂S₂O₅. Es krystallisiert aus Eisessig in Nadeln und schmilzt bei 179°. Die Verbindung hat insofern Interesse, als sie ein Perbromid [C₁₄H₁₂Br₂S₂O₅]Br₂ bildet, das aus Eisessig in schönen orangefarbenen Nadeln krystallisiert, die an der Luft recht beständig sind und nur beim Erwärmen langsam das addierte Brom verlieren.¹⁾ Wahrscheinlich haftet das Brom am Sauerstoff des Äthoxyls; auch das Brom der Sulfobromidgruppe könnte den Anlaß zur Perbromidbildung geben.

2-Sulfosäure-2'-äthoxy-diphenylsulfon,



Das Äthoxydiphenyl-sulfonsulfochlorid oder auch das Bromid löst man in Eisessig, gibt so viel Wasser zu, daß

¹⁾ Analysen und nähere Einzelheiten findet man in der Dissertation von W. Vogt, Marburg 1911.

in der Siedehitze eben eine schwache Trübung entsteht und kocht dann so lange am Rückflußkühler, bis eine Probe mit Wasser keine Ausscheidung mehr gibt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die zurückbleibende Sulfosäure aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält schöne derbe Nadeln, die Krystalleisessig enthalten und darum an der Luft verwittern.

In Wasser und in Alkohol leicht löslich, schwerer in Eisessig, schwer in indifferenten Mitteln wie Benzol, Benzin, Äther. Die trockne Verbindung schmilzt bei 178°.

0,1242 g gaben 0,1678 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ O ₃ S ₂	Gef.
S	18,74	18,55

Anilid. Aus dem Sulfochlorid oder -bromid darstellbar, die man mit überschüssigem Anilin einige Minuten kocht. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wird das Anilid in prismatischen Krystallen erhalten, die bei 204° schmelzen. In warmer Natronlauge löst es sich auf, aus dieser Lösung wird es beim Ansäuern wieder unverändert gefällt.

0,1466 g gaben 4,5 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.
0,1298 g „ 0,1456 BaSO₄.

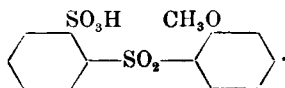
	Ber. für C ₂₀ H ₁₉ O ₃ NS ₂	Gef.
N	3,36	3,56
S	15,37	15,40

2. 2-Sulfinsäure-2'-methoxy-diphenylsulfon und Umwandlungsprodukte.

Die Methoxyverbindung entsteht aus dem Thianthren-disulfon durch Spaltung mit methylalkoholischem Kali. Sie ist der gleichen Umsetzungen fähig, wie die Äthoxyverbindung. Die aus ihr dargestellten Verbindungen schmelzen durchweg höher, wie die entsprechenden Äthoxyderivate, ihre Löslichkeitsverhältnisse sind zum Teil ganz andere. Da ihre Darstellungsmethoden von denen der Äthoxyverbindungen nicht verschieden sind,

beschränken wir uns hier auf die Beschreibung ihrer Eigenschaften.

2-Sulfinsäure-2'-methoxy-diphenylsulfon,



Die Spaltung des *Thianthrendisulfons* zur Methoxyverbindung erfolgt rascher wie die zum Äthoxyderivat. Wie dort so ist die Ausbeute auch hier fast quantitativ. In den Löslichkeitsverhältnissen stimmen die Spaltungsprodukte überein.

Lange spießartige Krystalle, die bei 161° unter Zersetzung schmelzen.

0,2108 g gaben 0,3844 CO₂ und 0,0718 H₂O.

0,1410 g „ 0,2142 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₂ O ₃ S ₂	Gef.
C	49,97	49,73
H	3,87	3,81
S	20,54	20,86

2-Mercaptan-2'-methoxy-diphenylsulfon.

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in zwei Formen, in langen flachen Prismen und in kurzen derben Rhomben. Beide schmelzen bei 157°. In Alkohol und auch in Eisessig ist dieses Mercaptan viel schwerer löslich wie das Äthoxyderivat, sonstige bemerkenswerte Abweichungen sind uns nicht aufgefallen.

0,1242 g gaben 0,2517 CO₂ und 0,0460 H₂O.

0,1358 g „ 0,2256 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₂ O ₃ S ₂	Gef.
C	55,67	55,27
H	4,32	4,14
S	22,88	22,81

Methyläther. Er wurde durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die alkalische Lösung des Mercaptans gewonnen. Aus Benzol krystallisiert er in derben Prismen, die bei 197° schmelzen. Die Löslichkeiten sind ähnlich denen der entsprechenden Äthoxyverbindung.

0,1174 g gaben 0,1890 BaSO₄.

Ber. für C ₁₄ H ₁₄ O ₃ S ₂		Gef.
S	21,79	22,10

2-Sulfochlorid-2'-methoxy-diphenylsulfon.

Aus Eisessig krystallisiert das Sulfochlorid in derben Prismen, die bei 210° schmelzen. Es ist in Alkohol, Eisessig und in Benzol auffällig viel schwerer löslich wie das Äthoxyderivat, in Äther und in Benzin löst es sich kaum.

0,1420 g gaben 0,0582 AgCl.

Ber. für C ₁₄ H ₁₁ O ₃ ClS ₂		Gef.
Cl	10,23	10,13

2-Sulfosäure-2'-methoxy-diphenylsulfon.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Säure in schönen derben Nadeln, die frei von Krystalleisessig bei 202° schmelzen. Ihre Löslichkeit in den gebräuchlichen Mitteln entspricht der der Äthylverbindung, sie ist nur etwas geringer.

0,2322 g gaben 0,4046 CO₂ und 0,0746 H₂O.

Ber. für C ₁₃ H ₁₃ O ₃ S ₂		Gef.
C	47,53	47,52
H	3,68	3,59

Anilid. Es wird aus dem Sulfochlorid durch kurzes Erhitzen mit Anilin dargestellt. Aus Eisessig erhält man es in rhombischen Krystallen, die bei 193° schmelzen.

II. Über Chloride und Bromide des Diphenylsulfids;

von K. Fries und W. Vogt.

Veranlaßt durch unsere Untersuchungen über Halogenide des Thianthrens, haben wir vergleicheshalber auch die Einwirkung von Chlor und von Brom auf *Diphenylsulfid* geprüft.

Daß diese Halogene mit dem Sulfid unter Bildung von Substitutionsprodukten reagieren, ist lange bekannt. M. J. Boeseken¹⁾ hat neuerdings auch Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuten, daß der Substitution des Sulfides durch Brom Additionsverbindungen vorausgehen, was man ja nach den Erfahrungen bei aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Sulfiden annehmen sollte.

E. Fromm und G. Raiziss²⁾ haben sich dagegen kürzlich dahin ausgesprochen, daß Sulfide, deren Schwefel bitertiär gebunden ist (Phenylsulfid, Tolylsulfid), Brom nicht mehr addieren, sondern höchstens am Kern substituiert werden.

Diese Ansicht ist aber irrig. *Diphenylsulfid* bildet sowohl mit Chlor wie mit Brom wohlcharakterisierte Additionsverbindungen.

Das *Diphenylsulfidchlorid*, der erste bisher bekannt gewordene Vertreter der *Sulfidchloride*, wird erhalten, wenn man in eine Benzollösung des Sulfides unter Kühlung Chlor einleitet. Die schwach gelb gefärbte Verbindung ist außerordentlich reaktionsfähig. Schon mit dem Wasserdampf der Luft reagiert sie rasch unter Bildung von Chlorwasserstoff und *Diphenylsulfoxyd*.

Auch bei Ausschluß von Wasser wird sie schnell verändert, Chlor wandert vom Schwefel in den Kern. Diese Reaktion verläuft aber nicht einheitlich wie beim Thianthren; neben *Chlordiphenylsulfid* entstehen erhebliche Mengen des *Dichlorsulfides* und der nicht substituierten Verbindung.

Zu dem gleichen Gemisch gelangt man übrigens, ausgehend vom *Diphenylsulfoxyd*, wenn dieses in einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung, am besten Eisessig, einige Tage stehen bleibt.³⁾

Hierbei hat man die Zwischenbildung des *Diphenyl-*

¹⁾ Rec. trav. ch. Pays-Bas **29**, 316 (1910).

²⁾ Diese Annalen **374**, 90 (1910).

³⁾ Vgl. Gazdar u. Smiles, Journ. chem. Soc. **99**, 2252 (1910).

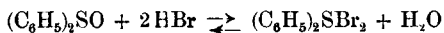
sulfidichlorids anzunehmen.¹⁾ Daß es nicht zur Abscheidung kommt, erklärt sich dadurch, daß der Vorgang



unter den gewählten Bedingungen stark zugunsten der linken Seite der Gleichung verschoben ist.

Leitet man Chlor im Überschuß in die benzolische Lösung des Diphenylsulfids, dann geht das sich zuerst ausscheidende Diphenylsulfidichlorid wieder in Lösung und an seiner Stelle erscheinen derbe, gelbe Krystalle des etwas beständigeren 4,4'-Dichlor-diphenylsulfidichlorids, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{SOCl}_2$. Mit Wasser setzt sich dieses Chlorid, ähnlich dem einfachen, leicht in Salzsäure und 4,4'-Dichlor-diphenylsulfoxyd um. Beim Erhitzen verliert es Chlor und Dichlordiphenylsulfid hinterbleibt.

Diphenylsulfiddibromid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SBr}_2$, das aus dem Sulfid mit der berechneten Menge Brom in Hexanlösung entsteht, ist nicht so reaktionsfähig wie das Dichlorid. Wohl wandelt es sich, namentlich beim Erwärmen, noch leicht in Substitutionsprodukte um, die Umsetzung mit Wasser zu Sulfoxyd dagegen tritt sehr zurück. Umgekehrt geht das Sulfoxyd mit Bromwasserstoff in Eisessig- oder Chloroformlösung spielend leicht in das Bromid über, das in Brom und Sulfid dissoziiert. Das Gleichgewicht



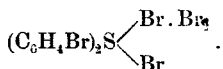
liegt hier, umgekehrt wie bei dem Chlorid, besonders günstig für das Bromid.

4,4'-Dibromdiphenylsulfid bildet ebenfalls noch ein prächtig krystallisierendes Bromadditionsprodukt $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2\text{SBr}_2$.

¹⁾ Leitet man in eine Tetrachlorkohlenstofflösung des Diphenylsulfoxyds Chlorwasserstoff, so trennt sich die Lösung alsbald in zwei Schichten. Die obere verliert an der Luft Salzsäure und erstarrt dann zum Sulfoxyd. In ihr hat man also eine Salzsäureverbindung des Oxydes anzunehmen, vielleicht $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$.

Wäßrige konz. Salzsäure löst erhebliche Mengen des Sulfoxyds auf, das durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt wird.

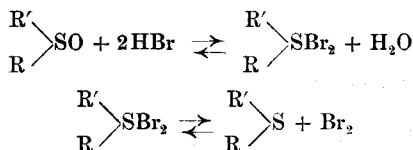
Dieses nimmt leicht noch ein Molekül Brom auf, es entsteht also ein Tetrabromid, das man als echtes Perhaloid aufzufassen hat:



Beide Bromide sind sehr unbeständig, sie verlieren leicht wieder das gesamte addierte Halogen.

Sieht man von der Möglichkeit des Übergangs in Substitutionsprodukte ab, so ergibt sich, daß zwischen *aliphatischen*, *aliphatisch-aromatischen* und *aromatischen Sulfiden*, entgegen der Annahme von Fromm und Raiziss, in bezug auf die Fähigkeit Halogenadditionsverbindungen zu bilden und betreffs deren Beziehung zu *Sulfoxyden* kein grundsätzlicher, sondern nur ein gradweiser Unterschied besteht.

Ob für den besonderen Fall, daß Bromide vorliegen, die in Lösung bestehenden Gleichgewichte



mehr zugunsten der linken oder der rechten Seite der Gleichungen gelegen sind, das hängt, gleiche äußere Bedingungen vorausgesetzt, von R und R' ab. Bedeuten sie Alkyl, dann sind die Gleichgewichte nach links verschoben, sind sie Alphyle, dann nach rechts. Substituenten werden, je nach der Art, ihren Einfluß in der einen oder anderen Richtung geltend machen.

Bromide rein *aliphatischer Sulfide* sind den Salzen sehr schwacher Basen¹⁾ ähnlich, die Sulfoxyde Metalloxyden.

Bromide rein *aromatischer Sulfide* ähneln mehr den Perhalogenverbindungen, die Sulfoxyde den Peroxyden.²⁾

¹⁾ Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1508 (1907).

²⁾ Vgl. F. Herrmann, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2824 (1905); **39**, 3812 (1906).

Abkömmlinge *gemischter Sulfide* nehmen eine Mittelstellung ein.

Experimentelles.

Diphenylsulfidichlorid.

In eine Lösung von 1 Tl. *Diphenylsulfid* in 10 Tln. Benzol leitet man unter Eiskühlung völlig trocknes Chlor.¹⁾ Das Halogen wird, unter Erwärmung der Lösung, absorbiert; die Flüssigkeit färbt sich gelb und flache Krystallblätter scheiden sich aus, die bald die ganze Lösung erfüllen. Sie werden rasch abgesaugt, dabei richtet man auf die Saugplatte einen kräftigen trocknen Kohlensäurestrom.

Die schwach gelb gefärbten, flachen prismatischen Krystalle des Dichlorids sind in einer wasserfreien Atmosphäre kurze Zeit haltbar; allmählich werden sie aber flüssig und Salzsäure entweicht, es tritt Chlor in den Kern. Augenblicklich erfolgt diese Umwandlung beim Erwärmen. Die Substitution verläuft nicht einheitlich, es entsteht, wie schon oben bemerkt wurde, neben dem *Monochlordiphenylsulfid* auch Dichlorverbindung und ein Teil wird nicht substituiert.

An feuchter Luft verflüssigt sich das Dichlorid sehr rasch und es entweichen dabei Ströme von Chlorwasserstoff. Die Flüssigkeit erstarrt beim Stehen wieder zu schönen rhombischen Krystallen, die, einmal aus Benzin umkrystallisiert, bei 70° schmelzen. Sie sind *Diphenylsulfoxyd*.

Aus Jodkalium macht das Dichlorid Jod frei. Zur quantitativen Bestimmung des reaktionsfähigen Chlors ist diese Reaktion aber nicht zu verwerten, da die gleichzeitige Bildung erheblicher Mengen von Sulfoxyd nicht zu vermeiden ist. Wir haben das Chlor wieder mittelbar bestimmt wie beim Thianthrendichlorid²⁾, und wir verweisen auf die dortige Beschreibung.

¹⁾ Man kommt mit der berechneten Menge aus.

²⁾ Vgl. die vorige Mitteilung.

I. Sulfoxyd:	0,6940 g.	Titration:	61,75 ccm	$\frac{1}{10}$ -Ba(OH) ₂ .
II. „	0,4435 g.	„	40,47 ccm	$\frac{1}{10}$ -Ba(OH) ₂ .
	Ber. für			Gef.
	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ S.		I	II
Cl	27,59		24,81	25,44

Daß die Werte für Chlor etwas zu niedrig gefunden werden, erklärt sich dadurch, daß auch bei schnellem Arbeiten Chlorsubstitution nicht ganz zu vermeiden ist.

4,4'-Dichlor-diphenylsulfidichlorid.

Diese Verbindung läßt sich, ausgehend vom *4,4'-Dichlor-diphenylsulfid*, auf gleiche Weise wie die vorige gewinnen. Am bequemsten stellt man sie aber unmittelbar aus dem *Diphenylsulfid* dar.

1 Tl. Diphenylsulfid wird in 10 Tln. Benzol gelöst und, ohne zu kühlen, in die Flüssigkeit Chlor geleitet. Die sich zuerst ausscheidenden Krystalle des *Diphenylsulfidichlorids* gehen bald unter starker Erwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung wieder in Lösung. Hält man die Lösung mit Chlor gesättigt, dann scheiden sich nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde von neuem Krystalle aus, die man wieder unter Verwendung eines trocknen Kohlensäurestromes absaugt.

Das *4,4'-Dichlordiphenylsulfidichlorid* bildet derbe, prismatische Krystalle von der Farbe des gelben Blutlaugensalzes. In Chloroform löst es sich leicht, in Benzol und Benzin schwer. Beim raschen Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Chlor bei etwa 95°. Der klare Schmelzfluß, der hinterbleibt, ist reines *Dichlordiphenylsulfid*, das bei 98° schmilzt.¹⁾

In vollkommen trockner Luft ist das Dichlorid beständiger wie die vorige Verbindung, da eine Umwandlung in Substitutionsprodukte nicht mehr stattfindet.

¹⁾ Krafft (Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1165 [1874]) gibt 88—89° an. Die Verbindung ist identisch mit der aus Chlorbenzol, Schwefelchlorür und Aluminiumchlorid erhaltenen. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure farblos auf, aber nur schwer. Beim Erwärmen wird die Lösung schwach violett.

An feuchter Luft geht es wieder unter Salzsäureentwicklung in ein Sulfoxyd, das *4,4'-Dichlordiphenylsulfoxyd*, über, allerdings bedeutend langsamer wie die im Kern nicht substituierte Verbindung.

Die Bestimmung des addierten Chlors geschah wie bei dem vorher beschriebenen Dichlorid.

1,2664 g Dichlordiphenylsulfoxyd. Titration: 93,11 ccm $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)₂.

0,2844 g gaben 0,4964 AgCl.

	Ber. für C ₁₂ H ₈ Cl ₂ S	Gef.
Addiertes Chlor	21,85	21,67
Gesamtes Chlor	43,51	43,16

4,4'-Dichlor-diphenylsulfoxyd.

Die Verbindung ist bisher noch nicht beschrieben. Man erhält sie am bequemsten aus dem vorher beschriebenen *Dichlordiphenylsulfiddichlorid*, indem man dieses mit Wasser, am besten bei Gegenwart von etwas Chloroform, schüttelt.

Auch aus *4,4'-Dichlordiphenylsulfid* erhält man das Sulfoxyd leicht durch Kochen mit Salpetersäure (1,4), bis alles gelöst ist und die heftige Stickoxydentwicklung nachläßt.

Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzin um. Man erhält kleine, derbe Krystalle, die bei 143° schmelzen, sich in Chloroform sehr leicht lösen, etwas schwerer in Benzol, Eisessig und Alkohol, noch weniger in Benzin. Auch von starker Salzsäure wird das Sulfoxyd gelöst. Konz. Schwefelsäure nimmt es leicht auf. Die Lösung ist ganz schwach violett gefärbt.

0,1587 g gaben 0,1688 AgCl und 0,1350 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₈ OCl ₂ S	Gef.
Cl	26,17	26,30
S	11,83	11,73

Durch Bromwasserstoff wird das Sulfoxyd unter Bromabscheidung rasch zum Sulfid reduziert.

Diphenylsulfidbromid.

Eine durch Kochsalzkältemischung abgekühlte Lösung von 3,7 g *Diphenylsulfid* in 20 ccm Hexan wird auf einmal mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 3,2 g Brom in 20 ccm Hexan versetzt. Das Dibromid scheidet sich sofort in schönen orangefarbenen Nadeln aus. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt es langsam Bromwasserstoff und bei längerem Stehen hinterbleibt ein Öl; stürmisch verläuft diese Reaktion beim Erwärmen. Es ist Brom in den Kern getreten. Aber auch hier entsteht neben dem *Monobromdiphenylsulfid* viel Dibromverbindung und ein Teil nichtsubstituiertes Sulfid wird zurückerhalten.

Die Gegenwart von Wasser beschleunigt die Substitution. Sulfoxyd bildet sich dabei nur in unerheblicher Menge. Hierdurch ist das Bromid von dem Chlorid scharf unterschieden.

Trägt man das Bromid unter Schütteln in eine Mischung von Chloroform und gesättigter Bisulfidlösung, dann wird *Diphenylsulfid* zurückgebildet, durch Überführung in *Diphenylsulfon* leicht erkennbar. Das gesamte Brom haftet also am Schwefel. Dementsprechend macht das Bromid auch aus Jodkalium Jod frei.

Die Bestimmung des Broms geschah in der Weise, daß eine bis auf die zweite Dezimale genau gewogene Menge der frisch dargestellten Verbindung in eine Mischung von Chloroform und starker wäßriger Jodkaliumlösung eingetragen wurde. Dabei setzt sich die größte Menge des Broms mit dem Jodkalium um. Gleichzeitig findet aber auch etwas Substitution statt und es entsteht Bromwasserstoff. Das Jod wird mit Thiosulfat, der Bromwasserstoff mit Barytwasser titriert und dann alles auf Brom umgerechnet.

Daß man zu wenig Brom finden würde, war voraussehen, da das Bromid von der Zeit des Trocknens und Wiegens ab bis zum Eintragen in die Jodkaliumlösung durch Substitutionsvorgänge etwas Brom als Bromwasserstoff verliert.

- I. 0,70 g verbrauchten 27 ccm $\frac{n}{10}$ -Thios. u. 5,25 ccm $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)₂.
 II. 0,70 g „ 23,6 ccm $\frac{n}{10}$ -Thios. u. 4,8 ccm $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)₂.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ S	I	II
Br	46,21	42,9	43,6

Dibromid und Tetrabromid des 4,4'-Dibromdiphenylsulfids.

Zu einer warmen Hexanlösung des *Dibromdiphenylsulfids* gibt man gerade so viel Brom, daß beim Abkühlen in Eiswasser keine Krystalle des farblosen Dibromsulfids mehr ausfallen, sondern nur dunkelrot gefärbte, glänzende, blättrige Gebilde auskrystallisieren, in denen das Dibromid vorliegt.

Das labile Brom wurde wie vorher bestimmt, nachdem man die Krystalle mehrmals mit eiskaltem Hexan ausgewaschen hatte. Die Substanz wurde feucht in die Jodkaliumlösung eingetragen und ihre Menge aus dem zurückgewonnenen Dibromdisulfid berechnet.

0,46 g C₁₂H₈Br₂S : 25,48 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

	Ber. für C ₁₂ H ₈ Br ₄ S	Gef.
Addiertes Brom: Br ₂	31,74	30,24

Versetzt man die Hexanlösung des Dibromsulfids mit einem großen Überschuß von Brom, dann fallen mehr bräunlichrote, derbe prismatische Krystalle aus, die Brongezglanz zeigen. Zur Bestimmung des labilen Broms wurden die Krystalle zweimal mit eiskaltem Hexan ausgewaschen, rasch auf Ton abgepreßt und in Jodkaliumlösung eingetragen.

0,24 g C₁₂H₈Br₂S : 30,66 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat.

	Ber. für C ₁₂ H ₈ Br ₆ S	Gef.
Addiertes Brom: 2 Br ₂	48,18	52,94

Daß zuviel Brom gefunden wurde, deutet darauf hin, daß noch höhere Bromide bestehen.

Die Bromide dissoziieren in Lösung und in festem Zustand rasch in Brom und in das Sulfid. Sie sind dementsprechend nur in bromhaltigen Lösungen oder in einer Bromatmosphäre haltbar.

Dibromdiphenylsulfoxyd.

Wie die entsprechende Chlorverbindung erhält man dieses Sulfoxyd am leichtesten aus dem *Dibromdiphenylsulfid* durch Umsetzung mit Wasser. Das Chlorid entsteht aus dem Dibromsulfid mit Chlor in Benzollösung. Es bildet derbe gelbe Krystalle.

Durch Kochen des *Dibromdiphenylsulfids* mit Salpetersäure (1,4) bis zur Lösung erhält man ebenfalls leicht das Dibromsulfoxyd.

Aus Alkohol krystallisiert es in glänzenden, lanzettenförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 152°. Chloroform und Benzol lösen es leicht, Alkohol und Eisessig schwerer, aber doch leichter wie das entsprechende Sulfid. Benzin löst ziemlich schwer, es eignet sich zum Umkrystallisieren des Sulfoxyds.

Im Gegensatz zum Sulfid wird das Sulfoxyd von konz. Schwefelsäure leicht aufgenommen; die Lösung ist ganz schwach violett gefärbt. Auch konz. Salzsäure löst das Sulfoxyd merklich.

0,2432 g gaben 0,2526 AgBr und 0,1554 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₈ OBr ₂ S	Gef.
Br	44,32	44,20
S	8,90	8,77

Bromwasserstoff in Eisessiglösung setzt sich mit dem Sulfoxyd rasch um. Brom wird frei und das *4,4'-Dibromdiphenylsulfid* krystallisiert aus; es schmilzt bei 117°. ¹⁾

¹⁾ Beilstein 109—110°; J. Boeseken 109° a. a. O.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl.
Akademie der Wissenschaften zu München.

Das colorimetrische Verdünnungsgesetz und seine Anwendung auf Triphenylmethyl;

von *Jean Piccard*.

(Eingelaufen am 7. April 1911.)

I. Das colorimetrische Verdünnungsgesetz.

Beim Studium der meri-Chinonimine wurde ich auf ein bis jetzt wenig beobachtetes Gesetz aufmerksam, das, wie im folgenden gezeigt werden soll, in verschiedenen Fällen recht gute Dienste leisten kann.

Nach dem Beerschen Gesetz¹⁾ ändert sich die beobachtete Intensität einer Farblösung nicht, wenn man die Flüssigkeit in einem Zylinder von oben aus beobachtet, während man mehr Lösungsmittel zufügt.²⁾

Das Gesetz muß auch dann gültig sein, wenn der gelöste Farbstoff aus zwei isomeren Modifikationen besteht, welche zueinander im Gleichgewicht stehen. Das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Formen und damit die *Farbe* ist dann konstant, d. h. *unabhängig von der Verdünnung*.³⁾

$$\frac{C_1}{C_2} = K. \quad \text{I}$$

Anders aber verhält es sich in dem Falle, wo die eine Modifikation ein *dissoziierbares Polymeres* der anderen ist:⁴⁾

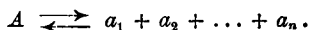
¹⁾ Beer: Pogg. Ann. 86, 78 (1852).

²⁾ Versuchsanordnung von Glan: Wiedem. Ann. 3, 54 (1878).

³⁾ Bei zu großen Konzentrationen ist das Gesetz nicht mehr genau, weil dann die Wirkung des Lösungsmittels nicht mehr konstant ist.

⁴⁾ Beer hat das Gesetz nur für den Fall aufgestellt, wo der Farbstoff keine chemische Änderung erfährt. Von diesem Standpunkte aus betrachtet auch Kayser das Gesetz. Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, Kap. 2 (Über Farbänderungen, hervorgerufen durch Hydratisierung, Bildung von Ionen usw.).

Nehmen wir an, die Moleküle eines farbigen oder farblosen Körpers A (Molekulare Konzentration = C) zerfallen beim Lösen *teilweise und reversibel* in n anders gefärbte Moleküle $a_1 \dots a_n$ (deren molekulare Konzentration $c_1 \dots c_n$ sei.) Dann haben wir ein Gleichgewicht:



Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit pro Raumeinheit umgesetzte Menge, von links nach rechts ($V_1 = Ck_1$) gleich ist derjenigen von rechts nach links ($V_2 = c_1 \cdot c_2 \dots c_n \cdot k_2$).

Da die molekularen Konzentrationen der n Spaltstücke untereinander gleich sind, können wir schreiben

$$c_1 \cdot c_2 \dots c_n = c^n \quad \text{und} \quad V_2 = c^n \cdot k_2,$$

setzt man ferner $\frac{k_1}{k_2} = K$, so lautet die *Gleichgewichtsbedingung*:

$$\frac{C}{c^n} = K^1) \quad \text{II}$$

Bei zunehmender Verdünnung nimmt also C nicht im gleichen Verhältnis ab wie c , sondern wie c^n (also schneller). Daher muß im Gegensatz zu Fall I und scheinbar im Widerspruch zum Beerschen Gesetz beim Verdünnen die Farbe der monomolekularen Konzentration immer mehr hervortreten.

Man kann also durch einfache Prüfung, ob das Beersche Gesetz gültig ist oder nicht, bei einer Lösung zweier zueinander im Gleichgewicht befindlichen Modifikationen entscheiden, ob Isomerie oder Polymerie vorliegt.

Versuchsanordnung.

Die beiden Zylinder eines Colorimeters werden mit gleichen Mengen einer Lösung des fraglichen Körpers beschickt, und man beobachtet, ob beim Zufügen von mehr Lösungsmittel in den einen Zylinder eine Änderung der Farbe eintritt.

1) Für $n = 1$ ergibt sich daraus Formel I.

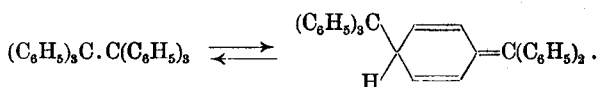
Sind beide Modifikationen isomer, so tritt keine Änderung ein; liegt aber Polymerie vor, so werden wir eine Änderung der Nuance (wenn beide Modifikationen farbig sind) oder der Intensität (wenn nur die eine Modifikation farbig ist) beobachten.

Dem Zylinder eines gewöhnlichen Colorimeters vorzuziehen ist ein etwa 150 cm langes, 2 cm weites, mit schwarzem Tuch umwickeltes, senkrecht stehendes Glasrohr, an dessen unterem Ende eine Glasscheibe aufgekittet ist.

Die Beobachtung geschieht vorteilhaft durch einen darunter befindlichen schiefen Spiegel, während am oberen Ende des Glasrohres zur Beleuchtung ein weißes Papier schief angebracht ist.

II. Über Triphenylmethyl.

Im Jahre 1908 bewies Schmidlin¹⁾, daß das „Triphenylmethyl“ in Lösung in zwei Modifikationen vorhanden ist, die zueinander im Gleichgewicht stehen. In der farblosen Form erkannte er das Hexaphenyläthan, während er die gelbe, reaktionsfähige im Sinne der Jacobsonschen Formel als chinoid auffaßte.



Hiernach wären beide Formen zueinander *isomer*. Die Anwendung des vorhin besprochenen colorimetrischen Verdünnungsgesetzes zeigt aber, daß nicht Isomerie, sondern *Polymerie* vorliegt.

Gibt man in das beschriebene Glasrohr unter ständigem Einleiten von trockner Kohlensäure einige Kubikzentimeter einer etwa 5 prozentigen ätherischen „Triphenylmethyllösung“ und verdünnt darauf mit luftfreiem, ausgekochten absoluten Äther, so beobachtet man, senkrecht schauend, daß die Farbe, welche erst nur ganz

¹⁾ Schmidlin, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2471 (1908).

hellgelb war, sukzessive intensiver wird, bis schließlich ein dunkles Orangerot erreicht ist.¹⁾

Beim Verdünnen findet also Spaltung in kleinere Moleküle statt. Da durch Molekulargewichtsbestimmung in der relativ konz. Lösung die Existenz eines Körpers von der Molekulargröße des Hexaphenyläthans $C_{38}H_{30}$ bewiesen ist, kann das Spaltprodukt nichts anderes als monomeres Triphenylmethyl $C_{17}H_{15}$ mit unpaarer Valenzzahl sein.

Diese verdünnte Lösung enthält tatsächlich fast nur noch Triphenylmethyl und deshalb wird sie durch weiteres Verdünnen in ihrer Farbe nicht mehr merklich verstärkt.

Schmidlin hat eine einfache Methode angegeben, um das *Verhältnis der Konzentrationen beider Modifikationen* zu bestimmen. Er kommt zum Schluß, die Lösung enthalte das Triphenylmethyl zu etwa 90 Proz. als Hexaphenyläthan und zu 10 Proz. als gelbe Modifikation. Ähnliche Ansichten haben auch andere Chemiker ausgesprochen. Die angegebenen Dissoziationen beziehen sich aber nur auf bestimmte, in den betreffenden Abhandlungen nicht mitgeteilte Konzentrationen.

Aus der gelben Lösung scheidet sich „Triphenylmethyl“ vollständig als Hexaphenyläthan aus. Nach dem Herausnehmen der farblosen Krystalle hat Schmidlin an denselben eine oberflächliche Gelbfärbung beobachtet. Damals nahm Schmidlin an, das Gleichgewicht innerhalb der festen Substanz werde durch die in Lösung enthaltene gelbe Modifikation ganz auf die Seite der farblosen Form geschoben.²⁾ Sobald man die gelbe Lösung entferne, wandle sich ein Teil der festen Substanz wieder in die gelbe Modifikation um, wodurch das Gleichgewicht wieder hergestellt werde. Da diese gelbe Färbung sich durch Äther leicht abwaschen läßt³⁾, ist sie wohl

¹⁾ Der gleiche Versuch wurde auch mit Diphenylmonobiphenylmethyl ausgeführt.

²⁾ Dieser Ansicht ist Schlenk bereits entgegengetreten (Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1757 [1910]).

³⁾ Schmidlin, a. a. O.

nur auf oberflächliche Zersetzung zurückzuführen. (Einfluß der Luft?) Es ist nicht anzunehmen, daß die Methylmoleküle der Lösung auf das Innere der Krystalle wirken.

Wie bei anderen Körpern, welche in zwei zueinander polymeren oder isomeren Modifikationen vorkommen, ist auch beim Triphenylmethyl das *Gleichgewicht der krySTALLISIERTEN Phase ganz nach einer Seite verschoben*.

Inzwischen hat Schlenk¹⁾ durch Molekulargewichtsbestimmungen die selbständige Existenz des monomolekularen Tribiphenylmethyls bewiesen, und aus Analogiegründen hat er den Schluß gezogen, auch die gelbe, noch nicht isolierte Modifikation des Triphenylmethyls sei wirkliches Triphenylmethyl.

Auf ganz anderem Wege komme ich zum gleichen Schluß.

Aus dem colorimetrischen Verdünnungsversuch geht aber ferner noch hervor, daß nicht nur das Tribiphenylmethyl von Schlenk, sondern auch das einfache Triphenylmethyl bei genügender²⁾ Verdünnung Lösungen liefert, welche nur rein monomolekulares Triphenylmethyl enthalten.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. W. Schlenk, welcher mir in liebenswürdiger Weise Apparate und Ausgangsmaterialien zur Verfügung stellte, meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen.

Die einfachsten chinoiden Farbstoffe;

von Jean Piccard.

Es ist bekannt, daß Additionsprodukte häufig eine intensivere Farbe zeigen als die einzelnen Komponenten.

¹⁾ Schlenk, Weickel und Anna Herzenstein, diese Annalen 372, 1 (1910).

²⁾ Streng genommen natürlich erst bei unendlicher Verdünnung.

Diese Verbindungen lassen sich nur durch Partial- oder Nebenvalenzen erklären.¹⁾

Am häufigsten kommen solche Fälle da vor, wo zwischen den Komponenten ein gewisser chemischer Gegensatz besteht, sei es im sauren und basischen Charakter, sei es im reduzierenden und oxydierenden Charakter der Komponenten. Ohne damit eine bestimmte Klassifikation aufzustellen, kann man als Beispiel der ersten Art nennen: Die farbigen Komplexe, welche Wasser und Ammoniak mit verschiedenen Schwermetallen bilden, Oxoniumsalze²⁾, wie die roten salzartigen Verbindungen von Phenanthrenchinon mit Säuren³⁾, von Chinon mit Zinntetrachlorid.⁴⁾ Mehr zur zweiten Art gehören: Ferriferrohydroxyd, Berlinerblau und vielleicht Jodstärke, ferner die Pikrate und Chinonadditionsverbindungen von Kohlenwasserstoffen, Chinonresorcin, Phenochinon und Chinhydron und Chinhydronester.

Besonders deutlich wird der *Dualismus* zwischen beiden Komponenten dann, wenn der oxydierende Teil durch Reduktion in den reduzierenden übergehen kann und umgekehrt. In diesen Fällen treten auch die schönsten Färbungen auf, so bei den teilchinoiden Verbindungen.

Über die Molekulargröße derartiger Verbindungen ist bis jetzt nichts Sicheres bekannt. Aus der folgenden Untersuchung geht hervor, daß mit der Bildung tiefgefärbter Additionsprodukte eine *Polymerie* verbunden sein kann.

¹⁾ Willstätter und Piccard, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1458 (1908). Werner, ebenda **42**, 4324 (1909).

²⁾ Hier trage ich den nahen Beziehungen zwischen den Oxoniumsalzen und den Chinhydronen Rechnung, indem ich beide Körperklassen in den Kreis der Additionsverbindungen einordne. Weniger berechtigt erscheint mir der Versuch M. M. Richters (Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3603 [1910]), die Chinhydrone in die Klasse der Oxoniumsalze einzufügen.

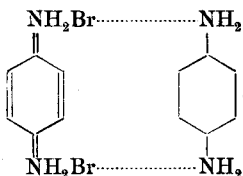
³⁾ Kehrman, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 343 (1902).

⁴⁾ K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2568 (1908).

Aus der großen Klasse der *teilchinoiden* Verbindungen habe ich die *Gruppe der Wursterschen Salze* einer eingehenden Bearbeitung unterzogen.

Willstätter und Piccard nannten diese Farbsalze *meri-chinoid* und erklärten die Farbe der meri-chinoiden Triphenylmethanfarbstoffe durch einen Vergleich mit den Wursterschen Salzen.

In der homologen Reihe der meri-Chinondiimoniumsalze und seiner N-methylierten Derivate fehlten bis jetzt von den fünf Gliedern noch drei, darunter der einfachste Vertreter der Reihe:



Ich bin nun in der Lage, über die vollständige Reihe zu berichten. Diese fünf Farbsalze haben charakteristische Absorptionsspektren (s. Fig. S. 354), welche speziell ihre Zusammengehörigkeit zu einer Reihe beweisen. Die Farbe ihrer Lösungen geht mit zunehmender Methylierung von Gelb über Orange, Rot, Violett zum Blau.

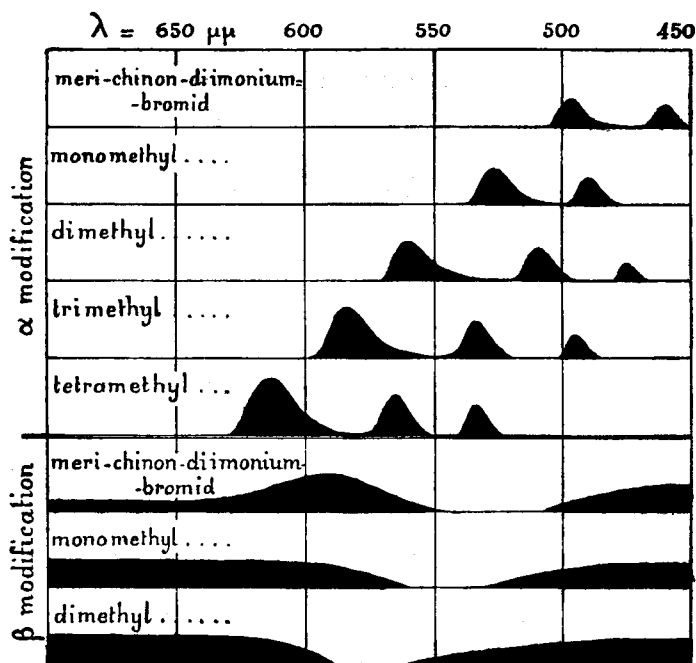
Dies ist die *normale* Reihe der meri-Chinondiimoniumsalze, für welche ich den Namen α -Reihe vorschlagen möchte. Diese Salze können aber auch in einer zweiten, bedeutend tiefer gefärbten Modifikation existieren¹⁾, welche ich den β -Zustand nenne. Diese β -Form tritt speziell in der Kälte auf; Wasser bevorzugt die Bildung der β -Form, Alkohol die Entstehung der α -Form. Die Lösungen enthalten im allgemeinen beide Modifikationen im Gleichgewicht. Dieses kann aber mehr auf der Seite der einen oder der anderen Form liegen.

Auch in festem Zustand können wir beide Formen beobachten: Die drei ersten Glieder sind fest nur im

¹⁾ Vorläufige Mitteilung: J. Piccard, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4340 (1909).

β -Zustand existenzfähig (bei durchfallendem Licht: blau, blaugrün, grün). Die beiden letzten Glieder kommen fest nur in der α -Form vor, deren Farbe den vorher genannten Lösungen durchaus entspricht (violett, blau).

Absorptionsspektren der meri-Chinondiimoniumsalze.



Aus den Absorptionsspektren geht hervor, daß der Unterschied zwischen beiden Modifikationen ganz fundamentaler Natur ist. Worauf beruht nun dieser Unterschied? Hierüber gibt das in der vorangehenden Mitteilung besprochene *colorimetrische Verdünnungsgesetz für isomere und polymere Körper* Aufschluß: Eine relativ konzentrierte wäßrige Lösung von meri-Chinondiimoniumbromid ist bei 0° blau (β -Form). Gibt man zu dieser in einem zylindrischen Gefäß befindlichen Lösung mehr Wasser hinzu, so beobachtet man bei vertikaler Durchsicht, daß die Farbe nach Gelb umschlägt (α -Form).

Der Übergang der β - in die α -Modifikation beruht also auf einer Depolymerisation, einer Dissoziation.

Bei den folgenden Gliedern der Reihe verschiebt sich das Gleichgewicht mehr und mehr zugunsten der α -Modifikation. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten scheinen unendlich groß zu sein, so daß ein und dasselbe Salz niemals unter gleichen Bedingungen in beiden Modifikationen zu beobachten ist. Es wurde auch kein Einfluß des Anions auf das Gleichgewicht beobachtet. Folgende Tabelle zeigt die Beständigkeitsgebiete beider Modifikationen in fester Form und in wäßriger Lösung.

Substanz	Fest	Konz. Lösung* - 20°	Konz. Lösung 0°	Verd. Lösung 0°	Sehr verd. Lösung 0°
meri-Chinondi- imioniumbromid	β	β	β	β	α
monomethyl . . .	β	β	β	α	α
dimethyl	β	β	$\alpha (+ \beta)$	α	α
trimethyl	α	$\alpha (+ \beta)$	α	α	α
tetramethyl	α	α	α	α	α

Die mit * bezeichneten Lösungen von - 20° haben einen Zusatz vom Chlorid des entsprechenden Phenylendiamins und von Kochsalz erhalten. Es ist auffällig, daß das Chlorid des dem meri-chinoiden Salz zugrunde liegenden Phenylendiamins das Gleichgewicht stark auf die Seite der β -Form verschiebt.

Diese letztere Tatsache könnte zur Ansicht verleiten, beide Modifikationen seien nicht genau halbchinoid, sondern die α -Modifikation enthalte relativ mehr chinoid Base; dieser Ansicht widersprechen aber mehrere einwandfrei beobachtete Tatsachen, so vor allem, daß sich eine α -Lösung, erhalten aus der festen β -Modifikation des Dimethylderivates, durch weitere Oxydation nicht in ihrer Farbe verstärken läßt. Der Versuch schließt auch die Möglichkeit aus, daß die Farbänderung beim Verdünnen auf einer Trennung in die beiden Komponenten beruht, wie es beim gewöhnlichen Chinhydron der Fall ist.

Es ist ferner der Beweis zu liefern, daß die durch Verdünnung eintretende Farbänderung nicht auf *Hydrolyse* beruht; dagegen spricht einmal, daß Alkohol die Bildung der α -Form in bedeutend höherem Grade begünstigt als Wasser und ferner, daß sich die Farbänderung nicht durch Ansäuern verhindern läßt.

Es könnte schließlich noch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht die Lösung der β -Modifikation eine *kolloidale* Lösung sei. Wenn auch diese Annahme nicht von der Hand zu weisen ist, so würde sie doch in keiner Weise den Farbunterschied der beiden Modifikationen erklären, namentlich nicht den Unterschied zwischen den festen Salzen: das Dimethylderivat gibt grüne Salze, das Trimethylderivat violette. Die Existenzfähigkeit dieser festen Salze schließt ebenfalls die Möglichkeit aus, den Farbunterschied der Lösungen durch Annahme von Hydratbildungen zu erklären.

Das Vorkommen der β -Modifikation ist nicht auf die beschriebenen fünf Farbstoffe beschränkt; auch Dibromphenylendiamin gibt ein Oxydationsprodukt, in dem die β -Modifikation so sehr vorherrschend zu sein scheint, daß Jackson, Calhane und Pringsheim¹⁾ nur von grünen Lösungen und Salzen sprechen.

Diaminodurol gibt ein grünes, meri-chinoides Salz.²⁾

Wieland beschreibt ein Perbromid aus Dimethylanisidin, einen grünen Körper, der in Wasser gelb löslich ist; er bringt diese Farberscheinung ebenfalls in Beziehung³⁾ zu den von mir beobachteten beiden Modifikationen der meri-Chinonimine.

Es sei hier auch erwähnt, daß das meri-chinoide Tetrabenzidinpentachromat ($\text{meri} = \frac{1}{4}$) erst violett ausfällt und blauen Metallglanz zeigt. Diese labile Form

¹⁾ Jackson und Calhane, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2495 (1902); Pringsheim, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3354 (1905).

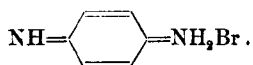
²⁾ Willstätter u. Kubli, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4161 (1909).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 722 (1910).

verwandelt sich beim Verreiben in eine blaue Modifikation mit rotem Metallglanz.

meri-Chinondiimoniumbromid.

Diesen Körper betrachte ich als den Grundtypus der chinoiden Farbstoffe, speziell der Triphenylmethanfarbstoffe. Bereits 1902 haben Jackson und Calhane einen blauen, amorphen Niederschlag beschrieben, den sie durch Oxydation von Phenylendiamin mit Brom in ätherischer Lösung erhalten hatten. Sie gaben dem Körper die Formel



1905 nahm Pringsheim die Versuche wieder auf und bearbeitete namentlich den entsprechenden Körper aus Dibromphenylendiamin. Er hielt die Substanz für ein Gemisch von Dibromphenylendiiminbromhydrat mit Dibromphenylendiaminbromhydrat und suchte vergeblich beide Salze zu trennen. Er glaubte zwar ein intensiver grünes Salz erhalten zu haben, „was größeren Gehalt an Diiminbromhydrat andeutet“. Da Willstätter farbloses Chinondiiminchlorhydrat erhalten hatte, so vermutete Pringsheim einen isomeren Körper mit anderer Art Doppelbindung erhalten zu haben und stützte sich dabei auf die kurz vorher veröffentlichte Theorie der Carboniumvalenz von A. v. Baeyer. Es ist das Verdienst Kernmanns, auf die Wahrscheinlichkeit einer halbchinoiden Zusammensetzung dieser tieffarbigen Körper hingewiesen zu haben.¹⁾

meri-Chinondiimoniumbromid ist sehr unbeständig, und an eine Reinigung durch Umkrystallisieren ist nicht zu denken. Es ist mir aber gelungen, dieses halbchinoide Salz aus alkoholisch-essigsaurer Lösung direkt krystallisiert zu erhalten. Es ist unlöslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3777 (1905).

0° sind die wäßrigen Lösungen prächtig dunkelblau. Erst bei starkem Verdünnen läßt sich der Übergang in die gelbe α -Modifikation beobachten. Eine Lösung von 0,3 g im Liter ist bei 0° noch blaugrün, bei + 20° gelb. Bei dieser Temperatur aber zersetzt sich die wäßrige Lösung schon nach wenigen Sekunden (unter Bildung roter Kondensationsfarbstoffe, welche durch verdünnte Mineralsäure nicht entfärbt werden). Es ist somit nicht wunderzunehmen, daß die Bildung der gelben Modifikation dem Beobachter leicht entgeht. Beständiger sind die alkoholischen Lösungen. Nicht zu konzentrierte alkoholische Lösungen sind bei Zimmertemperatur schön goldgelb, gesättigte grünlichgelb und bei - 20° blau. (Diese Farberscheinungen, welche sich im Reagensglas mit p-Phenyldiamin und Bromwasser leicht demonstrieren lassen, bilden eine höchst charakteristische Reaktion auf p-Phenyldiamin). Auf die bei 0° gelben, ganz verdünnten wäßrigen Lösungen (etwa 0,1 g in Liter) des Farbstoffes wirkt eine Zugabe von Kochsalz oder von Phenyldiaminchlorhydrat sehr auffällig, indem die Farbe dabei sofort nach Blau umschlägt (β -Form). Noch verdünntere Lösungen, welche im Reagensglas bereits keine Farbe mehr zeigen, erscheinen bei einer Schichtdicke von 1 m orange gelb. Eine Dissoziation in die Komponenten ist also in neutraler Lösung überhaupt nicht zu beobachten. Kleine Mengen von Säuren aber entfärben die Lösungen unter Spaltung in die Komponenten. Verdünnte Schwefelsäure scheidet dabei Phenyldiaminsulfat krystallisiert ab.

meri-Chinondiimoniumnitrat

entspricht in jeder Beziehung dem Bromid.

meri-Monomethylchinondiimoniumbromid.

Dieses Salz, in der Durchsicht blaugrün, löst sich in Wasser oder Alkohol mit einer schönen Farbe, welche zwischen Orange und Pfirsichblütenfarbe liegt. Konzentrierte wäßrige Lösungen enthalten bei + 20°

eine kleine Menge der blaugrünen β -Form und erscheinen daher in einem weiten Reagensglas grünlich, während sie beim Bewegen des Glases die Wände rotgelb tingieren. Offenbar daher nennt Bernthsen¹⁾ die Farbe, welche aus Monomethylphenylendiamin auf Zugabe von Oxydationsmitteln entsteht, ein grünstichiges Rot. Bei etwas tieferer Temperatur hätte er grüne Lösungen erhalten und hätte wohl die Analogie zwischen dem Oxydationsprodukt von Phenylendiamin und von Dimethylphenylendiamin, dem Rot von Wurster, klargelegt, da das Monomethylderivat die Brücke bildet zwischen diesen beiden anscheinend so verschiedenen Oxydationsprodukten. (Jackson, Calhane und Pringsheim brachten ihre blauen und grünen Oxydationsprodukte aus Phenylendiamin und Dibromphenylendiamin nicht in Beziehung mit dem grünen „Rot von Wurster“.)

Bernthsen, welcher das p-Monomethylphenylendiamin dargestellt hat, schreibt darüber, durch Zufügen von Brom zur Eisessiglösung der Base werde ein „dunkelroter Körper“ gefällt. Offenbar hält er diesen Körper für das Analogon zum „Rot von Wurster“, was es in der Tat auch ist. Dieses ist aber, wie sein Entdecker beiläufig angibt, ein grünes Salz. Hierin hat niemand etwas Auffälliges bemerkt, offenbar weil man diese grüne Farbe mit dem grünen Glanz von Fuchsin verwechselte. Der von Bernthsen beobachtete, nicht näher untersuchte „dunkelrote Körper“ ist ein *grüner Niederschlag aus einer roten Lösung*.

Auf die Lösungen dieses Salzes hat die Temperatur einen sehr großen Einfluß, so daß die gleiche Lösung je nach der Temperatur blaugrün, grün, braun (Mischfarbe) oder rotgelb erscheinen kann. Lösungen in wäßrigem Aceton zeigen diesen Farbwechsel besonders schön.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 930 (1887).

meri-Dimethylchinondiimoniumbromid (Rot von Wurster).

Dieses von Wurster entdeckte Salz wurde von Willstätter und Piccard näher untersucht und speziell als halbchinoid bestimmt, während es Wurster für ein um *zwei* Wasserstoffatome ärmeres Oxydationsprodukt des Dimethylphenylendiamins hält. Es liegen ferner vor: ein Nitrat und ein Eisencyanid. Die drei Salze sind in festem Zustand grün (β -Form).

Eine 10 cm dicke Schicht einer Lösung von 0,1 g Rot von Wurster in 1 Liter Wasser läßt bei 15° einen schmalen Streifen roten Lichtes durch ($\lambda = 681$ bis $\lambda = 645$). Eine 10 mal konzentriertere Lösung zeigt aber bei einer Schichtdicke von 1 cm nicht mehr das gleiche Spektrum, sondern erscheint ganz undurchsichtig (tingiert Rot mit einem Stich ins Braune). Diese Beobachtung bildet den Ausgangspunkt vorliegender Untersuchungen und findet ihre Erklärung darin, daß das Wurstersche Rot bei dieser Konzentration von 1 Promille bereits einen kleinen Gehalt an der β -Form aufweist, welche gerade im Rot ein Maximum der Absorption zeigt. (Siehe Figur.)

Das angegebene Spektrum der β -Modifikation ist bei einer Schichtdicke von etwa 0,5 mm der konzentrierten, auf -20° gekühlten Lösung beobachtet. Diese Lösungen, welche Kochsalz und Dimethylphenylendiaminchlorhydrat enthalten müssen, sind schön grün, deren Spektrum ist aber selten ganz frei von den beiden starken Banden der α -Modifikation zu erhalten, wovon die erste gerade in das Minimum der Absorption der β -Form fällt.

meri-Trimethylchinondiimoniumeisencyanid.

Das Trimethylphenylendiamin wurde durch Wurster dargestellt. Der Entdecker beschreibt auch die prächtig purpurne Farbe, welche Oxydationsmittel in seinen Lösungen erzeugen. Er beobachtete ferner, daß Ferricyankalium einen krystallisierten Niederschlag erzeuge. Ich habe nun diesen Niederschlag als ein meri-chinoides Salz bestimmt. Das feste Salz gehört wie seine Lösungen

der α -Modifikation an. Eine ganz konzentrierte Lösung des nicht isolierten Bromides, welche einen bedeutenden Zusatz von Trimethylphenyldiaminchlorhydrat + Chlornatrium enthält, tingiert bei 0° noch schön violett, bei -15° etwas bräunlich violett. Der Versuch läßt sich beliebig oft wiederholen, wenn man zwei, die gleiche Lösung enthaltende Reagentgläser abwechselnd in Eiswasser oder Kältemischung taucht. Es besteht somit kein Zweifel, daß diese Lösung bei tiefer Temperatur eine kleine Menge der grünen oder grüngelben β -Modifikation enthält.¹⁾

meri-Tetramethylchinondiimoniumbromid.

Dieses höchst unbeständige Salz ist von Wurster dargestellt, aber nie zur Analyse gebracht worden. Willstätter und Piccard haben ein Eisencyanid von Wurster und ein weiteres Eisencyanid sowie ein Sulfat analysiert. Alle Salze sind nur in der α -Form zu erhalten. Ein merklicher Gehalt an der β -Form ist in keinem Fall beobachtet worden.

Gemischte Lösungen von meri-Chinoniminen.

Gibt man die Lösungen von meri-Monomethyl- und meri-Tetramethylchinondiimoniumsalzen zusammen, so beobachtet man im Absorptionsspektrum der Lösung die charakteristischen Banden der beiden Farbstoffe genau an ihrer ursprünglichen Stelle. Die Erscheinung von Melde²⁾ tritt also merkwürdigerweise hier nicht ein und der Satz von Formanek:³⁾ „haben Farbstoffe gleiche Chromophore und gleiche auxochrome Gruppen, so fließen nahe Streifen immer zusammen“ findet hier keine Anwendung. Das gleiche Phänomen beobachtet man beim

¹⁾ Es ist also hier der seltene Fall zu beobachten, wo ein monomolekularer Körper sich beim Lösen teilweise polymerisiert.

²⁾ Pogg. Ann. 124, 91 (1865). — Verschiebung von Absorptionsstreifen.

³⁾ Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie 1, Heft 11 (1902).

Mischen anderer meri-chinoider Salze; beim genannten Beispiel erhalten wir aber ein besonders schönes spektroskopisches Bild: vier Streifen in regelmäßigen Abständen.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob in Lösung auch gemischt meri-chinoide Salze entstehen: beim Mischen von zwei Lösungen könnten durch gegenseitige Umsetzung zwei weitere Salze entstehen. Da man annehmen muß, das Absorptionsspektrum sei abhängig von beiden Komponenten eines halbchinoiden Salzes, so müßten gemischt meri-chinoide Salze ein eigenes Spektrum haben. Ich habe aber bei allen möglichen Kombinationen dieser fünf Farbstoffe niemals neue Absorptionsbanden gefunden und glaube daher den Schluß ziehen zu dürfen: es gibt in Lösung keine gemischt meri-chinoiden Salze.¹⁾ Der chinoiden Zustand verteilt sich dem Massenwirkungsgesetz entsprechend auf alle in Lösung befindlichen Phenylendiamine. Fügt man z. B. zur Lösung von meri-Monomethylchinondiimoniumsalz allmählich Tetramethylphenylendiamin zu, so geht die Farbe über Rot und Violett in Blau über. Die Mischfarben enthalten die Banden beider Farbstoffe in unveränderter Stellung. Die blaue Lösung wird wieder rot, wenn man z. B. eine größere Menge Dimethylphenylendiamin zufügt. Der sehr schöne Versuch läßt sich mehrmals wiederholen, wenn man jedesmal die letztgewählte Base in starkem Überschuß über die bereits vorhandenen zufügt. Es ist dabei zu beobachten, daß die höher methylierten Basen sich viel leichter oxydieren als die einfachen und daher in relativ kleineren Mengen verwendet werden müssen.

Ausfärbungen.

Beim ersten Farbsalz dieser Reihe wird die Ausfärbung durch die zu große Unbeständigkeit der Verbindung verhindert. Das Mono- und das Dimethylderivat liefern häufig Mischfarben ihrer beiden Modifi-

¹⁾ Im festen Zustand sind gemischte Chinhydrone seit langer Zeit bekannt.

kationen. Die zwei letzten Farbsalze der Reihe hingegen, welche fest stets in der α -Form vorkommen, verhalten sich in jeder Beziehung wie Triphenylmethanfarbstoffe¹⁾: meri-Tri- und meri-Tetramethylchinondiimoniumsalze färben Seide und tannierte Baumwolle bei Zimmertemperatur sehr schön violett, bzw. blau. Wird kurz gewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet, so entstehen monatelang haltbare Färbungen. Reine Baumwolle wird nicht angefärbt. So wie die wäßrige Lösung, wird auch die gefärbte Seide durch verdünnte Mineralsäure sofort entfärbt. Auch das Spektrum ist das gleiche wie das der Lösung: ein Knäuel gefärbter Seide wird in einem Reagensglas mit Wasser übergossen und im durchfallenden Licht beobachtet.

Präparatives.

Bei der Unmöglichkeit, die hier beschriebenen Salze durch Umkrystallisieren zu reinigen, und bei ihrer großen Unbeständigkeit kann von Elementaranalysen keine sehr große Genauigkeit erwartet werden. Das Bromid des Dimethylderivates ist das einzige dieser Salze, welches sich umkrystallisieren läßt. Die von Willstätter und Piccard ausgeführten Analysen, Titrationen und colorimetrischen Messungen stimmen denn auch sehr genau für die angenommene halbchinoide Formel.

meri-Chinondiimoniumbromid.

Aus ätherischer Lösung fällt dieses Salz als blauer, voluminöser Niederschlag. Stellt man es analog dem Rot von Wurster aus Eisessiglösung dar, so ist es schon bedeutend dichter: dunkelgrün. (Verrieben ist es in der Durchsicht in dicker Schicht grün, in dünner Schicht blau. Die verriebene Probe zeigt im auffallenden

¹⁾ Es sei hier erwähnt, daß Amidochinoniminsalze auch fäberisch keine Analogie mit den Triphenylmethanfarbstoffen aufweisen: Seide läßt sich damit nicht färben. (Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4334 [1909]).

Licht prächtigen roten Metallglanz.) Durch langsames Fällen des Salzes aus Eisessig-Alkohol wird der Farbstoff krystallisiert erhalten: er stellt dann ein matt braunes, schweres Pulver vor, das in der Sonne goldgelb glitzert.

2,2 g p-Phenylendiamin werden gelöst in 20 ccm Eisessig + 40 ccm absolutem Alkohol und in Kältemischung gut gekühlt; dazu gibt man langsam unter beständigem Umschwenken die ebenfalls gekühlte Lösung von 0,54 ccm Brom in 12 ccm Eisessig + 40 ccm absolutem Alkohol. Die Lösung färbt sich erst schön grün, dann beginnt die Krystallisation, wobei die Farbe der Lösung auf braungelb zurückgeht. Schon beim Absaugen auf der Nutsche zeigt dieses Präparat im Gegensatz zu den amorphen einen prächtigen kupferigen Glanz. Das Präparat wird mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, auf Ton abgepreßt und rasch im Vakuum getrocknet. Ausbeute 3 g = 78 Proz. der Theorie. Es besteht aus einheitlichen, mikroskopischen, flachen Prismen. Die Durchsichtsfarbe der in Cedernöl submergierten Krystalle ist grün. Das Präparat ist mehrere Wochen unverändert haltbar; die wäßrige Lösung aber ist von außerordentlicher Unbeständigkeit.

0,1129 g gaben 0,1606 CO₂ und 0,0465 H₂O.

0,1276 g „ 17,75 cm Stickgas bei 19,5° und 714 mm Druck.

0,1499 g „ 0,1497 AgBr.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₆ N ₄ Br ₂	Gef.
C	38,30	38,71
H	4,29	4,61
N	14,90	15,21
Br	42,51	42,50

meri-Chinondiämoniumnitrat.

In die Lösung von 1 g Phenylendiamin in 20 ccm Alkohol, 24 ccm Wasser und 1 ccm konz. Salpetersäure werden unter Kühlung mit Eis-Chlorcalcium nitrose Gase eingeleitet, bis sich ein reichlicher amorpher Niederschlag gebildet hat. Nach einiger Zeit verwandelt sich

das merichinoide Salz in kleine Kryställchen von messinggelbem Metallglanz, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet werden. Das Präparat ist einige Tage haltbar.

0,1088 g gaben 0,1690 CO₂ und 0,0475 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₆ O ₆ N ₆	Gef.
C	42,33	42,36
H	4,74	4,88

meri-Monomethylchinondiimoniumbromid.

2,44 g Monomethylphenylendiamin werden gelöst in 20 ccm Eisessig + 40 ccm absolutem Alkohol und mit 0,54 ccm Brom, gelöst in 12 ccm Eisessig und 40 ccm absolutem Alkohol, oxydiert. Das Salz fällt amorph aus, wird getrocknet und verrieben. (Es läßt sich auch in kleinsten Portionen nur mit ganz schlechter Ausbeute umkrystallisieren.) Zur weiteren Reinigung wird es nochmals mit Alkohol angeteigt und abgesaugt.

0,1484 g gaben 0,2235 CO₂ und 0,0691 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₂₀ N ₄ Br ₂	Gef.
C	41,58	41,07
H	4,99	5,21

Asym. meri-Diäthylchinondiimoniumbromid.

Das Salz wurde nicht isoliert. Die Absorptionsspektren der Lösungen der beiden Formen sind nahezu identisch mit denjenigen des Dimethylderivates; ebenso die Gleichgewichtsverhältnisse der wäßrigen Lösung.

meri-Trimethylchinondiimoniumeisencyanid.

Dieses Salz entsteht unter gleichen Umständen, wie das Dimethyl- und Tetramethylderivat, das Willstätter und Piccard¹⁾ beschrieben haben, und wird als Ferri-cyanid eines drittelchinoiden Chinonimins zu formulieren sein:



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3246 (1908).

Auf Zusatz von 2 g Ferricyankalium in 8 ccm Wasser zu einer Lösung von 0,6 g Trimethylphenylen-diamin in 16 ccm 2 n-Essigsäure krystallisiert es in hübschen schwarzen Büscheln (Ausbeute 0,62 g). Das verriebene Salz ist in der Durchsicht violett und verändert sich schon nach wenigen Stunden.

0,1213 g gaben 0,2608 CO₂ und 0,0731 H₂O.

0,1400 g „ 0,0171 Fe₂O₃.

	Ber. für C ₈₃ H ₄₃ N ₁₂ Fe	Gef.
C	59,70	58,64
H	6,53	6,74
Fe	8,42	8,55

Es ist eine auffällige Erscheinung, daß das Rot von Wurster ein recht beständiger Körper ist (monatelang haltbar), obgleich das Wurstersche Blau und alle bekannten Chinonimine und ihre Salze ganz unbeständig sind. Es hat sich nun gezeigt, daß alle meri-Chinoniminsalze, welche in der β -Form vorliegen, relativ beständig sind und nur die α -Modifikation im festen Zustande unbeständig ist. Diese Erscheinung steht völlig im Einklang mit der hier entwickelten Theorie, die β -Modifikation sei ein Polymeres der α -Modifikation.

Ein weiterer Unterschied der beiden Modifikationen besteht darin, daß die in der β -Form vorkommenden Bromide in Eisessig ganz unlöslich sind, während die α -Bromide darin sehr leicht löslich sind.

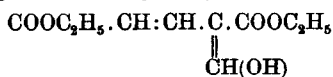
Über den Formylglutaconsäureester und seine Isomerieverhältnisse;

von *Wilhelm Wislicenus* und *Margarita von Wrangell*.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Tübingen.)

(Eingelaufen am 21. April 1911.)

Der *Formyl-* oder *Oxymethylenglutaconsäureester*¹⁾



entsteht aus dem Formylessigester, indem sich 2 Mol. des letzteren unter Wasseraustritt kondensieren. Aus Äther oder Benzol krystallisiert er in farblosen Blättchen, die bei 66—67° schmelzen und in Alkohol eine intensive blauviolette Eisenchloridreaktion geben. Beim Aufbewahren an *feuchter* Luft und beim Schmelzen geht er langsam in eine zähölige Form über, deren Eisenchloridreaktion rot ist, und aus der beim Erhitzen Trimesinsäureester entsteht.²⁾

Es hat sich nun gezeigt, daß diese ölige Form die gleiche Zusammensetzung, aber das *doppelte* Molekulargewicht wie die krystallisierte Form besitzt und mithin nach der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ zusammengesetzt ist.

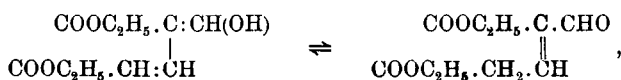
Abgesehen von den bereits aufgezählten Gelegenheiten zur Polymerisation wandelt sich der Formylglutaconsäureester auch *in Lösung* in das bimolekulare Öl um. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs ist aber ungemein verschieden je nach der Natur des Lösungs-

¹⁾ Diese Annalen **316**, 20 (1901); **356**, 32 (1907). Wir wählen im folgenden für den Ester die Benennung „*Formylglutaconsäureester*“, nicht nur wegen der Kürze, sondern auch, weil er dadurch als Kondensationsprodukt des Ameisensäureesters gekennzeichnet ist. Die allein isolierbare Form besitzt aber jedenfalls die Enolstruktur und enthält somit die „Oxymethylen“-Gruppe.

²⁾ Diese Annalen **316**, 30 (1901).

mittels. Es ist schon früher angegeben worden, daß *Benzol* geradezu ein Konservierungsmittel für die monomolekulare krystallisierte (Enol-)Form ist.¹⁾ Eine solche Lösung gibt selbst nach langem Stehen noch die charakteristische violette Eisenchloridreaktion und beim Abdunsten die Krystallblättchen wie in frischem Zustande. Zufällig war aber diese Lösung noch weitere Jahre stehen geblieben und es zeigte sich, daß endlich doch auch hier die Polymerisation eingetreten war: Der Verdunstungsrückstand war ölig und gab die rote Eisenchloridreaktion. Es ist denkbar, daß allmählich zudringende Feuchtigkeit diesen Übergang veranlaßt hat. Jedenfalls tritt in *Benzol* die Polymerisation nur äußerst langsam, vielleicht an sich überhaupt nicht ein.

In absolutem Methylalkohol bleibt die violette Eisenchloridreaktion längere Zeit bestehen, wird aber *schwächer*. Diese Abnahme der Intensität, die durch das Colorimeter bestimmt war, ist in $\frac{1}{10}$ molekularer Lösung sehr beträchtlich und läßt auf ein Gleichgewicht zwischen der eisenbläuenden Enolform und einer gegen Eisenchlorid reaktionslosen Aldoform schließen:



welch letztere in der alkoholischen Lösung gebildet wird.

Dunstet man eine solche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erhält man manchmal die Krystalle der Enolform zurück, meist aber ist der Rückstand in die ölige bimere Form mit der roten Eisenchloridreaktion übergegangen. Die Bedingungen, unter denen man das eine oder das andere Resultat erhält, sind noch nicht ermittelt.

Rasch und vollständig erfolgt die Polymerisation in einer Lösung von feuchtem Äther. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaktion in ein bis zwei Tagen vollzogen. Eine Probe, mit Alkohol und Eisenchlorid versetzt,

¹⁾ Diese *Annalen* **316**, 30 (1901).

zeigt dann nicht mehr die violette, sondern die rote Färbung und hinterläßt beim Abdunsten die ölige Form. Setzt man dagegen dem feuchten Äther einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zu, so tritt diese Veränderung auch in viel längerer Zeit nicht ein. Säure verhindert also die Polymerisation.

Wie beim Formylglutaconsäureester ist auch beim Formylfluoren¹⁾ die Umwandlung in ein Isomeres mit doppeltem Molekulargewicht beobachtet worden. Diesen Formylverbindungen reiht sich der von Claisen²⁾ entdeckte Mesityloxydoxalester an. Bei einer Untersuchung über die Veränderungen dieser Substanz in Lösungen, welche Federlin³⁾ auf die Veranlassung des einen von uns ausgeführt hat, wurde ebenfalls die Entstehung einer in diesem Falle gut krystallisierenden dimeren Form nachgewiesen.

Die Reaktionsfähigkeit des bimolekularen Formylglutaconsäureesters steht weit hinter der des einfachen Esters zurück. Es gelang z. B. nicht, ein Brom-, ein Benzoyl- oder ein Phenylhydrazinderivat darzustellen, Substanzen, die aus dem gewöhnlichen Formylglutaconsäureester leicht entstehen. Dagegen scheint ein Phenylisocyanatadditionsprodukt $C_{20}H_{28}O_{10} \cdot C_7H_5ON$ zu existieren. Diese Substanz ist bisher nur als ein undestillierbares Öl erhalten worden. Wenn man sie indessen aus der Ätherlösung durch Petroläther, in welchem sie unlöslich ist, ausfällt, so ist sie genügend rein, um die auf die angegebene Formel stimmenden Analysenwerte zu liefern.

Daraus und aus der roten Eisenchloridreaktion ist zu schließen, daß bei der Aneinanderlagerung zweier Moleküle des einfachen Formylglutaconsäureesters die eine Formyl- bzw. Oxymethylengruppe erhalten geblieben ist, während die andere sich verändert hat.

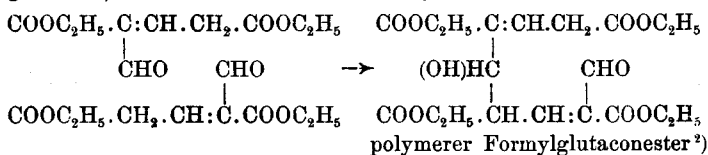
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2719 (1910).

²⁾ Diese Annalen **291**, 111 (1896).

³⁾ Diese Annalen **356**, 251 (1907).

Einen weiteren Anhaltspunkt über den Verlauf des Polymerisationsvorganges kann man gewinnen, wenn man das Verhalten in Lösung berücksichtigt. Benzol begünstigt die Enolform der Formylgruppe und verzögert oder verhindert die Polymerisation; in Methylalkohol findet eine teilweise Umlagerung in die Aldoform statt und beim Verdunsten entsteht meist das bimolekulare Öl; feuchter Äther bewirkt durch seinen Wassergehalt eine rasche Polymerisierung. Dieser Einfluß des Lösungsmittels auf die Verdoppelung des Moleküls ist danach offenbar ein indirekter, zunächst bewirken die stark dissoziierenden Medien eine desmotrope Umlagerung in die Aldoform, und erst diese ist dann imstande, ein zweites Molekül anzulagern. Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daß etwas ganz Analoges beim *Mesityloxydoxalester* bereits bewiesen ist.¹⁾ Dort polymerisiert sich direkt nur die Ketoform, die Enolform erst, nachdem sie sich in alkoholischen Lösungen in die erstere umgelagert hat. In Benzol oder Chloroform, worin die Enolform beständig ist, tritt die Polymerisation entweder gar nicht oder äußerst langsam ein.

Es scheint also, als ob nur eine echte Aldehydgruppe befähigt sei, ein zweites Molekül des Esters anzulagern. Ist es gestattet auf solche Überlegungen eine Formel zu gründen, so könnte man sich folgendes Bild machen:

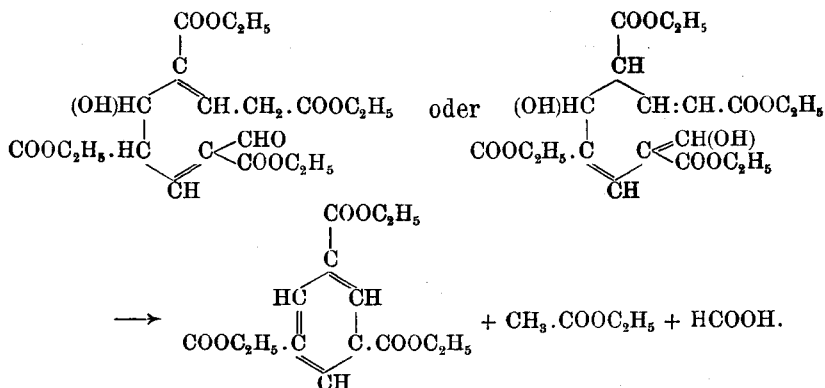


Wir würden uns mit der Aufstellung dieser Formel nicht so weit von dem Beweisbaren entfernt haben, wenn es nicht wiederum eine Reaktion gäbe, die im besten Einklang damit stünde. Das ist der bei 120° erfolgende

¹⁾ Diese *Annalen* 356, 266 f. (1907).

²⁾ Oder eine tautomere Formel mit der sauren Oxymethylen-
gruppe.

fast quantitativ verlaufende Zerfall des dimeren Formylglutaconsäureesters in *Trimesinsäureester*, *Ameisensäure* und *Essigester*, den man in folgender Weise wiedergeben kann:



Dem *Trimesinsäureester* begegnet man beim Arbeiten mit Formylessigester und Formylglutaconsäureester immer wieder. Es soll aber nicht behauptet werden, daß er immer auf diesem Umweg über den dimeren Ester entsteht. Es erscheint vielmehr als wahrscheinlich, daß sich der *Formylessigester* $\text{CH}(\text{OH})\text{:CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, sowie er durch Ansäuern aus seiner Natriumverbindung in Freiheit gesetzt ist, in *zweierlei Weise* kondensieren kann: Einmal entsteht aus 2 Mol. unter Wasseraustritt der Formylglutaconsäureester, das andere Mal aus 3 Mol. direkt der Trimesinsäureester, wie es schon früher von Piutti¹⁾ angenommen worden ist.

Aus dem zuerst gebildeten *Formylglutaconsäureester* kann auf dem geschilderten Wege abermals Trimesinsäureester entstehen und es scheint hierbei die Gegenwart von Alkali begünstigend zu wirken. V. Pechmann²⁾ hat die Beobachtung gemacht, daß sich aus wäßrig-alkalischen Lösungen des Formylglutaconsäure-methylesters beim Stehen allmählich Trimesinsäuremethylester

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 538 (1887).

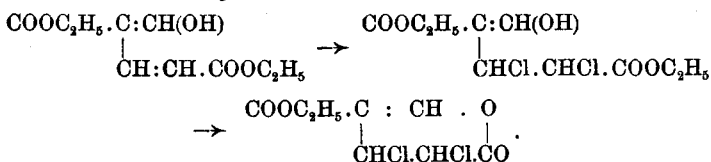
²⁾ Diese Annalen **273**, 175 (1893).

abscheidet. Beim Äthylester konnte die gleiche Reaktion bemerkt werden, als Kohlendioxyd in die alkalische Lösung eingeleitet wurde.

Auffallend ist auch folgende Beobachtung: Wenn eine ätherische Lösung von Formylglutaconsäureester mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Kaliumäthylat in einem solchen Mengenverhältnis vermischt wird, daß nur ein Teil des Esters in die farblose Kaliumverbindung übergehen kann, so verwandelt sich der Rest bei längerem Stehen in Trimesinsäureester, der sich zwischen dem mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag der Kaliumverbindung in Form derber zweispitziger skalenoederähnlicher Krystalle ausscheidet.

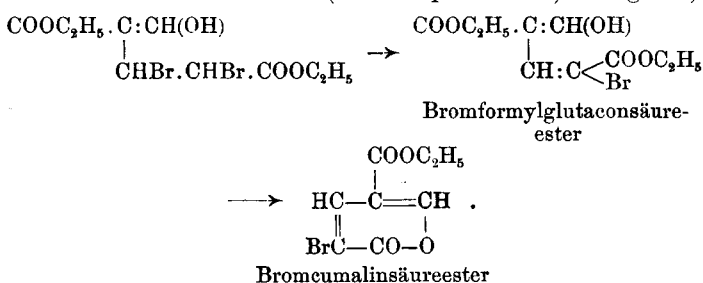
Es gibt also beim Arbeiten mit Formylessig- und Formylglutaconsäureester sehr mannigfaltige Gelegenheit zur Bildung des Trimesinsäureesters und es ist deshalb leicht erklärlich, daß man ihn in allen Mutterlaugen nach einiger Zeit vorfindet. Er erscheint für gewöhnlich in Form schöner farbloser Nadelchen vom Schmelzp. 133 bis 134°.

Der krystallisierte monomolekulare Formylglutaconsäureester addiert Chlor und Brom in molekularem Verhältnis. Die Additionsprodukte verhalten sich aber sehr verschieden. Die Chlorverbindung ist ein Öl, welches keine Eisenchloridreaktion mehr zeigt. Beim Erhitzen spaltet sie Alkohol ab und es ist wahrscheinlich, daß hierbei *Dichlordihydrocumsalinsäureester* entsteht:



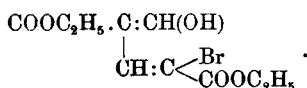
Etwas anders ist das Verhalten der gleichfalls öligen Bromverbindung, welche zuerst Bromwasserstoff und dann erst beim Erhitzen Alkohol abspaltet. Ein Verlust an Bromwasserstoff tritt langsam bereits ein, wenn

man das Öl in einem Exsiccator neben Kali stehen läßt. Hierbei ist es einigemal gelungen, ein öliges Derivat von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}O_5Br$ und *roter* Eisenchloridreaktion zu erhalten. Unter Umständen, die wir nicht sicher in der Hand hatten, ließen sich kleine Mengen sogar im Vakuum destillieren. Leicht und sicher läßt sich dagegen ein krystallisierendes Isomeres mit violetter Eisenchloridreaktion darstellen, wenn man das ölige Additionsprodukt mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Kaliumäthylat in molekularer Menge behandelt. Es scheidet sich Kaliumbromid ab und beim Eindunsten der Mutterlauge hinterbleiben Krystalle vom Schmelzp. 56° , die sich als Bromformylglutaconsäureester erwiesen haben. Die geometrische Konfiguration dieses Esters ist dadurch festgestellt, daß er über 100° , am schnellsten bei der Vakuumdestillation Alkohol verliert und in Bromcumalinsäureester (Schmelzp. $94-95^\circ$) übergeht¹⁾:



Der krystallisierte Bromformylglutaconsäureester bildet sich auch aus dem Additionsprodukt bei längerem Stehen neben Kali, oder — in Form seiner Kupfer-

¹⁾ Die oben beschriebene ölige Substanz mit der roten Eisenchloridreaktion ist möglicherweise ein geometrisch isomerer Bromformylglutaconsäureester:



Da die Bedingungen ihrer Entstehung bisher nicht mit Sicherheit gefunden worden sind, muß die Entscheidung über die Richtigkeit dieser Annahme einstweilen ausgesetzt werden.

verbindung —, wenn man das Bromadditionsprodukt in Chloroformlösung anhaltend und wiederholt mit Kupferacetatlösung schüttelt.

Der *Bromcumalinsäureäthylester* ist bisher noch unbekannt gewesen. Dagegen hat v. Pechmann¹⁾ den analogen *Methylester* — von der Cumalinsäure ausgehend — auf zwei Wegen erhalten. Die α -Stellung des Broms und damit die Konstitution des Pechmannschen Esters hat Feist²⁾ festgestellt, indem er zeigte, daß durch kochende Kalilauge *Furfuran-2,4-dicarbonensäure* gebildet wird. Da es gelang, durch die gleiche Behandlung unsern *Äthylester* in dieselbe Feistsche Säure überzuführen, so ist die Konstitution der oben beschriebenen Bromprodukte im Sinne der angegebenen Formeln bewiesen.

Experimenteller Teil.

Polymerisation des Formylglutaconsäureesters.

Schon bei der Darstellung des Formylglutaconsäureesters, wie sie früher beschrieben worden ist³⁾, entsteht die ölige Form mit der roten Eisenchloridreaktion nebenher. Dies ist auch der Hauptgrund dafür, daß man — vom verwendeten Ameisensäureester aus gerechnet — nur etwa 40 Proz. der theoretischen Menge an reiner Kupferverbindung und 30 Proz. an reinem Ester erhält. Jedesmal wenn er durch Ansäuern des Natrium- oder Kupfersalzes in Freiheit gesetzt wird, verwandelt sich ein Teil in die ölige dimere Form. Diese wird beim Ausäthern oder beim Ausschütteln mit Benzol hartnäckig vom Wasser zurückgehalten. Will man also das ölige Nebenprodukt gewinnen, so muß man die durch einmaliges Ausschütteln vom gewöhnlichen Ester befreiten wäßrigen Lösungen oftmals weiter ausäthern. Auch die

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2397 (1884); diese Annalen 264, 276 (1891); 273, 173 f. (1893).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1992 (1901).

³⁾ W. Wislicenus, Bindemann, diese Annalen 316, 31 (1901).

dunkelgrünen, nicht krystallisierenden Mutterlaugen, welche bei der Darstellung und der Reinigung der Kupferverbindung übrig bleiben, geben beim Ansäuern dieses Nebenprodukt. Annähernd gereinigt kann es durch Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther werden.

Die Bedingungen, unter denen die Polymerisation erfolgt, wurden durch besondere Versuche festgestellt, bei denen der reine, aus Benzol umkrystallisierte Formylglutaconsäureester als Ausgangsmaterial diente. Die zähölige Beschaffenheit und die rote Eisenchloridreaktion sind die bequemsten Merkmale der eingetretenen Veränderung.

Bei gewöhnlicher Temperatur und im Exsiccator tritt die Umwandlung nur sehr langsam ein. Eine Probe der Krystalle des monomolekularen Esters war unter diesen Umständen erst nach 3 Wochen klebrig geworden und nach 2 Monaten auseinandergeflossen. Das Gewicht war unverändert geblieben.

Noch länger halten sich die Krystalle in einer Atmosphäre, die Benzoldampf enthält. Benzol verzögert die Polymerisation.

Dagegen ist die Anwesenheit von Feuchtigkeit ein beschleunigendes Moment. Eine Probe der Krystalle, die unter einer Glasglocke neben einem Schälchen mit Wasser stand, war schon in 2 Tagen zerflossen und hatte rote Eisenchloridreaktion angenommen. (Sie hatte dabei um etwa 7 Proz. an Gewicht zugenommen und verlor das Wasser im Exsiccator sehr langsam und erst nach wochenlangem Stehen wieder.)

Noch schneller erfolgt die Polymerisation bei Wasserbadtemperatur. Wenn man die geschmolzenen Krystalle der gewöhnlichen Form sofort wieder abkühlen läßt, so erstarrt die Masse wieder und ist unverändert. Nach einstündigem Erhitzen einer Probe trat keine Krystallisation mehr ein, aber die Eisenchloridreaktion war noch blauviolett. Nach dreistündigem Erwärmen dagegen war

auch diese kirschrot geworden und die Umwandlung beendet. Eine Gewichtsänderung war nicht eingetreten.

Recht glatt verläuft der Polymerisationsvorgang in feuchtem Äther. Eine etwa 5 prozentige Lösung des krystallisierten Esters hinterläßt schon nach ein- bis zweitägigem Stehen beim Verdunsten die dimere ölige Form. Setzt man aber einer solchen Lösung zu Anfang einen Tropfen verdünnter Salzsäure zu, so bleibt sie monatelang unverändert und verliert die blauviolette Eisenreaktion nicht. Säure hindert also den Umwandlungsprozeß.

Beim Abkühlen der Schmelze oder beim Verdunsten der Lösungen bleibt der dimere Formylglutaconsäureester als zähflüssiges gelbliches, in ganz reinem Zustande aber fast farbloses Öl von Honigkonsistenz zurück. Aus dem Rohprodukt krystallisieren häufig bei längerem Aufbewahren kleine Mengen von Trimesinsäureester in feinen Nadelchen aus. In den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther ist die Substanz sehr leicht löslich.

I. 0,1314 g gaben 0,2684 CO₂ und 0,0780 H₂O.

II. 0,1139 g „ 0,2350 CO₂ „ 0,0690 H₂O.

III. 0,1809 g „ 0,3706 CO₂ „ 0,1023 H₂O.

	Ber. für (C ₁₀ H ₁₄ O ₅) ₂	Gef.		
		I	II	III
C	56,1	55,7	56,3	55,9
H	6,5	6,6	6,8	6,3

I. 0,1009 g bzw. 0,1194 in 17,79 Benzol: Gefrp.-Ern. 0,069° bzw. 0,083°.

II. 0,1842 g in 11,38 Phenol: Gefrp.-Ern. 0,270°.

III. 0,1182 g „ 19,12 Benzol: „ 0,079°.

	Ber. für C ₂₀ H ₂₈ O ₁₀	Gef.		
		I	II	III
Mol.-Gew.	428	419 bzw. 412	431	402

Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen I und II sind mit Präparaten ausgeführt worden, welche durch Erhitzen des einfachen Esters polymerisiert worden waren, die Bestimmungen III dagegen mit Präparaten, bei denen die Polymerisation durch Verweilen in feuchtem Äther eingetreten war.

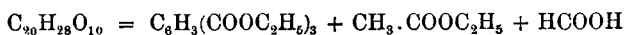
Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt. In alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylatlösung entsteht ein lebhaft orangegelb gefärbtes Salz, das sehr hygroskopisch ist. In Chloroformlösung wird kein Brom addiert, auch Bromwasserstoff ist ohne Wirkung; beim Kochen der ätherischen Lösung mit Phenylhydrazin wurde neben etwas Trimesinsäureester die Substanz unverändert zurückgewonnen. Weder mit Benzoylchlorid noch mit Nitrobenzoylchlorid in alkalischer Lösung trat Reaktion ein. Dagegen scheint eine Kupferverbindung zu existieren, die beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Kupferacetat als tiefgrüne schleimige Masse ausfällt. Sie gibt eine rote Eisenchloridreaktion und wird aus Äther durch Petroläther als grünes Öl gefällt. Es war nur einmal bei Winterkälte gelungen, eine kleine Menge grüner Krystalle vom Schmelzp. 97° zu erhalten.

Zersetzung des dimeren Formylglutaconsäureesters beim Erhitzen.

Die im allgemeinen Teil erwähnte Zersetzung in Trimesinsäureester, Ameisensäure und Essigester läßt sich am glattesten bewerkstelligen, wenn man das gut getrocknete Öl bei niederem Druck in einem Ölbad erhitzt. Zum Nachweis von Ameisensäure und Essigester wird die Destillationsvorlage durch ein Aceton-Kohlendioxyd-Kältegemisch abgekühlt. Wenn die Badtemperatur etwa 120° erreicht hat, tritt eine lebhafte Siedeerscheinung ein und in der Vorlage sammelt sich eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit an. Erhitzt man nun weiter, so beginnt bei etwa 200° unter einem Druck von 12 mm die Destillation von Trimesinsäureester, der sich dabei aber stark zersetzt. Man tut deshalb gut, die Badtemperatur nicht über $140\text{--}150^{\circ}$ steigen zu lassen und den zurückbleibenden Trimesinsäureester durch Anreiben mit Äther und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zu reinigen.

Das Destillat läßt sich durch Wiederholung der Destillation unter gewöhnlichem Druck glatt in zwei

Fractionen zerlegen, von denen der erste (bei 75—78° aufgefangen) Essigester, die zweite (100—107°) Ameisensäure ist. Diese Zersetzungsprodukte wurden in einer Ausbeute von 90 Proz. der theoretischen erhalten, die Reaktion



verläuft also fast ganz glatt.

Auch der monomolekulare krystallisierte Formylglutaconsäureester gibt bei der Vakuumdestillation dieselbe Zersetzung. Dies war vorauszusehen, da er sich ja bei 80° in das ölige Polymere verwandelt.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf den dimeren Formylglutaconsäureester.

1 Mol. dimerer Ester wurde mit 2 Mol. Kahlbaumischem Phenylisocyanat in ein mit Säure ausgespültes, gut gereinigtes und getrocknetes Glasrohr eingeschmolzen. Von dem Isocyanat wirkte aber nur die Hälfte ein. Der Rest war zu einem kleinen Teil (offenbar infolge eines Feuchtigkeitsgehaltes des öligen Esters) in Diphenylharnstoff verwandelt, zum größeren Teil aber unverändert geblieben. Die ganze Masse wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser geschüttelt. Dabei verwandelte sich das unveränderte Phenylisocyanat in Diphenylharnstoff. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten ein gelbes Öl, das durch mehrmaliges Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther möglichst gereinigt wurde. Zur Krystallisation konnte es nicht gebracht werden. Nach längerem Verweilen im evakuierten Exsiccator wurde es analysiert.

0,1688 g gaben 0,3688 CO₂ und 0,0976 H₂O.

0,3350 g „ 8,3 cem Stickgas bei 21° und 726 mm Druck.

Ber. für C₂₇H₃₈O₁₁N

Gef.

C	59,2	59,6
H	6,1	6,4
N	2,7	2,8

Danach hat sich zwischen einem Molekül des dimeren Formylglutaconsäureesters und einem Molekül Phenylisocyanat ein Additionsprodukt gebildet, welches mit der Muttersubstanz die Abneigung, zu krystallisieren,

teilt. Eine Eisenchloridreaktion zeigt die Substanz nicht; wenn aber die alkoholische Lösung mit dem Eisenchlorid längere Zeit steht, so tritt allmählich eine Rotfärbung auf, die auf eine Spaltung der Substanz zurückzuführen ist. Beim Erhitzen tritt zuerst Abspaltung von Phenylisocyanat und dann die beschriebene Zersetzung in Essigester, Ameisensäure und Trimesinsäureester ein.

Acylderivate des monomolekularen Formylglutaconsäureesters.

Benzoylderivat, $(C_{10}H_{13}O_5)CO.C_6H_5$.

Am besten läßt sich der gewöhnliche krystallisierte Formylglutaconsäureester benzoylieren, wenn man ihn mit der molekularen Menge Benzoylchlorid, Äther und einem Überschuß von Natronlauge schüttelt. Es bildet sich vorübergehend ein himbeerrotes Öl. Die ätherische Lösung hinterläßt farblose Nadeln, die aus Äther umkrystallisiert bei $63,5^{\circ}$ schmelzen.

0,1500 g gaben 0,3538 CO_2 und 0,0780 H_2O .

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_6$	Gef.
C	64,2	64,3
H	5,6	5,8

Die Substanz zerfließt bei längerem Aufbewahren.

p-Nitrobenzoylderivat, $(C_{10}H_{13}O_5)CO.C_6H_4NO_2$.

Auf die gleiche Weise erhält man die p-Nitrobenzoylverbindung. Beim Schütteln der ätherischen Lösung von Formylglutaconsäureester und Nitrobenzoylchlorid mit Natronlauge wird letztere vorsichtig und nur bis zum Eintritt dauernder schwach alkalischer Reaktion zugegeben. Die Substanz krystallisiert aus Äther in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 117° .

0,1519 g gaben 0,3131 CO_2 und 0,0672 H_2O .

0,1696 g „ 6,1 ccm Stickgas bei 21° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_5N$	Gef.
C	56,2	56,2
H	4,7	4,9
N	3,9	4,0

Eine analoge Reaktion trat bei der bimolekularen Form weder mit Benzoylchlorid noch mit Nitrobenzoylchlorid ein.

Phenylisocyanatadditionsprodukt, $(C_{10}H_{13}O_5)CO.NH.C_6H_5$.

Formylglutaconsäureester wurde mit etwa dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge Phenylisocyanat in ein reines Glasrohr eingeschmolzen. Nach einigen Stunden war völlige Lösung eingetreten; am nächsten Tage war die Masse größtenteils krystallinisch erstarrt. Nach längerem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen und mit Wasser durchgeschüttelt. Dabei schied sich so viel Diphenylharnstoff ab, als dem Überschuß des zugesetzten Phenylisocyanats entsprach. Die ätherische Lösung hinterließ eine Krystallmasse, die etwas durch ölige Beimengungen verunreinigt war. Durch Lösen in Äther und Zufügen von Petroläther unter starker Abkühlung ließ sich die Substanz in Form farbloser Täfelchen von rhombenförmigem Umriß erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 74° .

0,1188 g gaben 0,2686 CO_2 und 0,0634 H_2O .

0,1669 g „ 6,5 ccm Stickgas bei 17° und 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{19}O_6N$	Gef.
C	61,3	61,7
H	5,7	5,9
N	4,2	4,4

Beim Erhitzen spaltet die Substanz wieder Phenylisocyanat ab.

Diese drei Acylderivate des Formylglutaconsäureesters leiten sich ohne Zweifel von der Enolform ab, sind also Oxymethylderivate. Sie zeigen in alkoholischer Lösung keine Eisenchloridreaktion. Läßt man die Proben aber stehen, so beginnt die Flüssigkeit schon nach 10 Minuten die blauviolette Färbung zu zeigen — offenbar die Folge einer Abspaltung der Säurereste.

Bromierung des Formylglutaconsäureesters.

Wenn man Chloroformlösungen von Formylglutaconsäureester und von Brom zusammenfließen läßt, so

verschwindet die Farbe des Broms, solange nicht mehr als ein Molekül Brom auf ein Molekül des Esters vorhanden ist. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit etwas. Beim Abdunsten des Lösungsmittels im trocknen Luftstrom hinterbleibt das Additionsprodukt als ziemlich leichtfließendes Öl, das keine Eisenchloridreaktion zeigt. Erst nach einigem Stehen der mit Eisenchlorid versetzten alkoholischen Lösung tritt allmählich eine Rotfärbung auf. Nach 24 stündigem Verweilen im evakuierten Exsiccator wurde eine Brombestimmung ausgeführt.

0,2168 g gaben 0,2187 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_5Br_2$	Gef.
C	42,7	42,9

Bleibt das Öl längere Zeit neben Kali im Exsiccator, so nimmt Gesamtgewicht und Bromgehalt ab: es wird Bromwasserstoff abgespalten. Rascher erfolgt die gleiche Veränderung beim Erhitzen oder Destillieren im Vakuum. Dabei konnte gelegentlich der ölige Monobromformylglutaconsäureester mit der roten Eisenchloridreaktion, oder sein krystallisierendes Isomeres mit violetter Eisenchloridreaktion bei Anwendung kleiner Mengen und rascher Destillation im Hochvakuum isoliert werden. Dieses Resultat hat man aber nicht sicher in der Hand, weil sich gleich nach der Abspaltung von Bromwasserstoff eine solche von Alkohol einstellt. Das Endresultat der Destillationen ist immer der Bromcumalinsäureester.

Öliger Bromformylglutaconsäureester.

Diese Form wurde nur einigemal erhalten, indem das Additionsprodukt im Vakuum bei 14 mm Druck und 180° destilliert wurde.¹⁾

¹⁾ Es schien, als ob die Anwesenheit von etwas Bromwasserstoff zur Bildung und Erhaltung dieser Form notwendig sei, doch gaben die Versuche, dies festzustellen, keine sicheren Anhaltspunkte.

0,1928 g gaben 0,2846 CO₂ und 0,0730 H₂O.

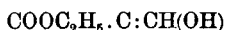
0,1850 g „ 0,1178 AgBr.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ O ₅ Br	Gef.
C	41,0	40,2
H	4,4	4,4
Br	27,3	27,1

0,1282 g in 18,99 g Benzol zeigten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,116°. Molekulargewicht berechnet 294, gefunden 297.

Die Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung war intensiv rot. Mit Kaliumäthylat entstand die andere Form.

Fester Bromformylglutaconsäureester,



Diesen Ester kann man leicht darstellen, wenn man das beschriebene Additionsprodukt in Äther löst und mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung der molekularen Menge Kaliumäthylat zusammengibt. Es entsteht ein Niederschlag von Kaliumbromid. Das Filtrat wird ohne Anwendung höherer Temperatur verdunstet und hinterläßt ein rasch erstarrendes Öl in nahezu quantitativer Ausbeute. Aus wenig Äther krystallisiert die Verbindung in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 55—56°.

0,1092 g gaben 0,1648 CO₂ und 0,0436 H₂O.

0,0926 g „ 0,0597 AgBr.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ O ₅ Br	Gef.
C	41,0	41,2
H	4,4	4,4
Br	27,3	27,4

In den organischen Lösungsmitteln ist sie durchweg leicht löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tief violett.

Die *Kupferverbindung* ist ein lebhaft hellgrünes Krystallpulver, das aus Benzol in Form mikroskopisch kleiner Prismen vom Schmelzp. 144—145° krystallisiert.

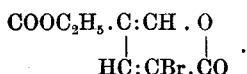
0,1335 g gaben 0,1786 CO₂.
 0,1262 g „ 0,0743 AgBr.
 0,2058 g „ 0,0272 CuO.
 0,1171 g „ 0,1595 CO₂, 0,0406 H₂O, 0,0288 Br und
 0,0139 CuO.

	Ber. für (C ₁₀ H ₁₂ O ₅ Br) ₂ Cu	Gef.
C	37,1	36,5 37,1
H	3,7	— 3,8
Br	24,7	25,0 24,6
Cu	9,8	10,0 9,7

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid die gleiche violette Eisenchloridreaktion wie der freie Ester.

Man kann diese Kupferverbindung auch direkt aus dem Bromadditionsprodukt des Formylglutaconsäureesters darstellen, indem man direkt die bei der Bromierung erhaltene Chloroformlösung stundenlang mit Kupferacetatlösung unter mehrmaliger Erneuerung derselben schüttelt. Auch hierbei wird Bromwasserstoff abgespalten und man erhält die Kupferverbindung in einer Ausbeute von über 80 Proz. der berechneten Menge. Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Äther gewinnt man daraus den freien Ester.

Bromcumalinsäureester,



Durch Destillation des Bromformylglutaconsäureesters entsteht der *Bromcumalinsäureester*, aus Alkohol umkrystallisiert bildet er farblose Prismen vom Schmelzpunkt 94—95°.

0,1066 g gaben 0,1519 CO₂, 0,0308 H₂O und 0,0808 AgBr.
 0,1064 g „ 0,1514 CO₂ und 0,0288 H₂O.
 0,1076 g „ 0,0829 AgBr.

	Ber. für C ₈ H ₇ O ₄ Br	Gef.
C	38,9	38,9 38,8
H	2,8	3,2 3,0
Br	32,4	32,3 32,7

Durch einstündiges Kochen mit der berechneten Menge Kalilauge geht der Ester in das *furfuran-2,4-di-*

carbonsäure Kalium über, eine Reaktion, die für die Konstitution des Bromcumalinsäureesters und damit auch für die des Bromformylglutaconsäureesters beweisend ist. Wir fanden die Eigenschaften dieser Säure in Übereinstimmung mit den Angaben von Feist.¹⁾

0,0880 g gaben bei 110° 0,0092 Gewichtsverlust.

Ber. für $C_8H_4O_5 + H_2O$: Krystallwasser 10,3. Gef. 10,4 Proz.

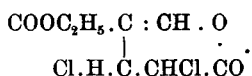
0,0713 g gaben, getrocknet, 0,1205 CO_2 und 0,0173 H_2O .

	Ber. für $C_8H_4O_5$	Gef.
C	46,1	46,1
H	2,6	2,7

Chlorierung des Formylglutaconsäureesters.

In eine Chloroformlösung des Formylglutaconsäureesters wurde so lange Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme einem Molekül des letzteren entsprach. Beim Verdunsten des Chloroforms erhält man ein farbloses Öl ohne Eisenchloridreaktion. Ein Entweichen von Chlorwasserstoff wurde nicht beobachtet. Bei der Destillation im Vakuum spaltet sich Alkohol ab und es entsteht eine ölige Substanz, die aufzufassen ist als der

Dihydrochlorcumalinsäureester,



Er siedet bei 175—180° unter einem Druck von 18—20 mm.

0,1861 g gaben 0,2749 CO_2 und 0,0542 Cl.

0,1738 g „ 0,2513 CO_2 , 0,0574 H_2O und 0,0522 Cl.

0,2579 g „ 0,3102 AgCl.

	Ber. für $C_8H_5O_4Cl_2$	Gef.	
C	40,2	40,3	39,5 —
H	3,4	—	3,7 —
Cl	29,7	29,1	29,7 29,7

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1994 (1901).

Fachbücherei
DEUTSCHE **HOFFMANN-LA ROCHE** AKT.-GES.

Karteinummer IV f 6 K